



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

실리콘을 기반으로 하는 리튬 이온전지용
음극의 비가역 반응 메커니즘과 억제 방안

**Mechanisms and suppression of irreversible
reactions in silicon-based negative electrodes for
lithium-ion batteries**

2017년 2월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

이 재 길

초 록

실리콘 기반 물질들은 높은 이론 용량을 가지고 있기 때문에 차세대 고용량 음극 소재로 각광받고 있다. 하지만 충 방전 도중 활물질이 큰 부피 변화를 겪게 되며, 이로 인해 많은 양의 비가역 반응이 발생한다. 음극에서 일어나는 비가역 반응은 양극에서 제공된 리튬을 비가역적으로 소모하여 완전지의 용량을 감소시키기 때문에 그 발생량을 최소화해야 하며, 이를 위해서는 정확한 비가역 반응 메커니즘을 이해해야 한다. 실리콘 기반 음극에서 발생하는 비가역 반응은 크게 활물질 표면에서 일어나는 전해질 분해 반응과 활물질에 삽입된 리튬이 빠져 나오지 못 하는 리튬 트랩 반응으로 나눌 수 있으며, 매우 복잡한 발생 양상을 나타낸다고 알려져 있다. 본 연구에서는 이러한 두 가지 비가역 반응의 발생 메커니즘을 자세히 분석하였고, 이를 감소시킬 수 있는 방안을 모색하였다.

먼저, 비가역 반응의 발생 원인을 정확히 알기 어려웠던 기존 연구의 한계점을 극복하고, 자세한 분석을 진행하기 위해 두 비가역 용량을 매 사이클마다 정량적으로 분리할 수 있는 계산 모델을 새롭게 고안하였다. 계산을 위해 매 사이클의 충 방전 용량, 충전 후 전극의 quasi-open circuit voltage(QOCV), galvanostatic intermittent titration technique(GITT) profile이 사용되었다. 완성된 계산 모델을 기존의 분석법과 함께 적용하여 실리콘 전극 특성에 따른 비가역 반응 메커니즘을 분석하였다.

활물질의 입자 특성에 의한 영향을 확인하기 위해, 입자 크기가 다른 실리콘을 이용해 비교 실험을 진행하였다. 입자가 큰 bulk-sized Si(bulk-Si) 전극에서는 기계적인 스트레스에 의해 실리콘 입자가 쉽게 손상되어, 충 방전 동안 활물질의 전기적 단락이 급격하게 일어난다. 그 결과 많은 양의 리튬 트랩이 발생하고, 이 과정에서 쿨롱 효율이 빠르게 감소한다. 입

자 크기가 작은 nano-sized Si(nano-Si) 전극에서는 실리콘 입자의 기계적 손상이 억제되기 때문에 활물질의 전기적 단락이 많이 발생하지 않는다. 결과적으로 리튬 트랩이 억제되어 우수한 쿨롱 효율을 나타낸다.

활물질과 전해질간 계면 특성에 의한 영향을 확인하기 위해 비표면적이 큰 nano-Si 전극에서 fluoroethylene carbonate(FEC) 첨가제를 이용하여 비교 실험을 진행하였다. 첨가제가 없을 경우 생성되는 solid electrolyte interphase(SEI)는 기계적 스트레스에 의해 쉽게 파괴된다. 이 과정에서 전해질에 노출되는 실리콘 표면에서 추가적인 전해질 분해 반응이 일어나고, SEI가 새로 덮이게 된다. 충 방전 동안 SEI의 파괴와 재 생성 과정이 반복되면, 실리콘 표면에 많은 양의 SEI 층이 형성되는데, 이는 입자 사이의 간격을 떨어뜨리기 때문에 입자간 전기적 접촉이 약화되어 리튬 트랩이 일어나게 된다. 그 결과 쿨롱 효율과 가역 용량이 급격히 감소한다. FEC 첨가제를 사용하면, 기계적으로 우수한 SEI가 형성되어 SEI의 파괴가 억제된다. 따라서 전해질 분해가 줄어들고 SEI 층이 얇게 유지되므로, 리튬 트랩 역시 억제되어 지속적으로 높은 쿨롱 효율을 나타낸다.

본 연구에서 개발한 계산 모델과 분석법을 기존 연구 방법과 함께 도입한다면 다양한 특성을 가지고 있는 실리콘 기반 음극의 비가역 반응을 자세히 분석할 수 있을 것이라 기대된다. 이를 통해 각 전극에서 나타나는 비가역 반응의 발생 원인을 정확히 이해할 수 있으며, 전극 특성에 맞는 적합한 해결 방안을 찾아낼 수 있을 것으로 보인다.

주요어: 리튬 이온전지, 실리콘, 기계적 스트레스, 비가역 반응, 퇴화 메커니즘

학번: 2011-21065

목 차

초 록	i
목 차	iii
표 목차	v
그림목차	vi
1. 서 론	1
2. 배경 이론	8
2.1. 전기화학 반응 과 전기화학 셀	8
2.1.1. 전기화학 반응	8
2.1.2. 전기화학 셀	10
2.2. 리튬 이온 이차전지	12
2.2.1. 리튬 이온 이차전지의 개요	12
2.2.2. 양극 물질	15
2.2.3. 음극 물질	16
2.2.3.1. 탄소계 음극	16
2.2.3.2. 금속 산화물계 음극	18
2.2.3.3. 합금계 음극	19
2.2.4. 전해질	21
3. 실험 방법	23
3.1. 활물질 준비와 전극 제조	23
3.1.1. 실리콘 활물질	23
3.1.2. 전극 제조	23
3.1.3. 전기화학 셀 제작	26

3.2. 전기화학 분석	28
3.2.1. 충 방전 테스트	28
3.2.2. Galvanostatic intermittent titration technique (GITT)	29
3.3. 분광학 분석	31
3.3.1. 사용 기기	31
3.3.2. 사이클링 후 전극 분석	31
4. 결과 및 토의	32
4.1. 계산 모델	32
4.2. 활물질의 입자 특성의 영향	51
4.3. 활물질과 전해질 계면의 영향	68
5. 결 론	102
참고 문헌	105
6. 부록 : SiO 음극의 첫 사이클 비가역 용량 억제	113
6.1. 서론	113
6.2. 실험 방법	113
6.2.1. SiO와 Co-SiO 활물질 제조	113
6.2.2. 전극 제조	114
6.2.3. 전기화학 셀 제작	114
6.2.4. 전기화학 테스트	116
6.2.5. 사용 기기	116
6.3. 결과 및 토의	118
6.4. 결론	144
6.5. 참고문헌	145
Abstract	147

표 목차

Table 1. Compositions of two electrolytes used in this study.....	27
Table 2. The mass of SiO, Co, and zirconia ball to prepare various Co-SiO having different Co/SiO ratio.	115
Table 3. Lithiation, de-lithiation capacities and the Coulombic efficiencies of SiO and Co-SiO electrodes in the first cycle.....	122
Table 4. Lithiation/de-lithiation capacities and the Coulombic efficiencies of various metal-SiO in the first cycle.	143

그림목차

Figure 1. Irreversible reactions occurring in silicon-based negative electrodes.	7
Figure 2. Schematic view of the electrochemical reactions.....	9
Figure 3. Schematic view of the electrochemical cell.	11
Figure 4. Schematic view of lithium ion battery (“rocking chair” cell) during (a) charge and (b) discharge.	14
Figure 5. FE-SEM images of (a) bulk-Si and (b) nano-Si powders.....	24
Figure 6. XRD patterns of bulk-Si and nano-Si powders.	25
Figure 7. Schematic view of GITT test. (a) Current change and (b) Voltage change during the test.	30
Figure 8. The voltage profile and the irreversible capacity in the voltage profile.	33
Figure 9. Electrolyte decomposition reaction and Li trapping.	34
Figure 10. The alloying capacity and the electrolyte decomposition capacity represented in the lithiation profile.	36
Figure 11. Two irreversible capacities represented in the voltage profile.....	37
Figure 12. Calculation of Q_{alloy}^n from voltage profiles in two subsequent cycles when the state of charges after the lithiation are the same in every cycle.	39
Figure 13. The lithiation profile and two different voltages obtained before and after the rest time.	41
Figure 14. Schematic view of the method to obtain state of charge using GITT profile and QOCV after the lithiation. (a) GITT profile and (b) lithiation profile.	42
Figure 15. Calculation of Q_{alloy} from the voltage profiles and Q_{SOC} in	

consecutive two cycles.....	48
Figure 16. Schematic view of the calculation model.....	49
Figure 17. The irreversible capacities of the Si electrodes with and without additional 5 h rest period between the lithiation and de-lithiation step.	50
Figure 18. De-lithiation capacities(square) and the Coulombic efficiencies(cross) of bulk-Si and nano-Si.	53
Figure 19. (a) Specific capacity and the Coulombic efficiency of bulk-Si. (b) Two irreversible capacities emerged on bulk-Si.....	54
Figure 20. FE-SEM images of bulk-Si electrode (a) before and (b) after cycling.	57
Figure 21. The change of Li trapping behavior in bulk-Si electrode.....	58
Figure 22. (a) Specific capacity and the Coulombic efficiency of nano-Si. (b) Two irreversible capacities emerged on nano-Si.	60
Figure 23. FE-SEM images of nano-Si electrode (a) before and (b) after the cycling.....	61
Figure 24. The particle contact weakening process during lithiation/de-lithiation.	63
Figure 25. The energy change during the formation of a crack having length of a_0 in a 2-D circular particle.	64
Figure 26. The contrasting irreversible reaction behaviors of bulk-Si and nano-Si.	67
Figure 27. (a) The Coulombic efficiencies and (b) de-lithiation capacities of standard cell and FEC-added cell.	70
Figure 28. dQ/dV plots of (a) standard cell and (b) FEC-added cell.....	71
Figure 29. (a) Schematic view of measuring QOCV after de-lithiation and (b)	

QOCVs after de-lithiation in two cells	74
Figure 30. Irreversible capacities of two cells divided by calculation model. (a) Li trapping capacities. (b) Electrolyte decomposition capacities.	76
Figure 31. The mechanism of the continuous formation and degradation of SEI in standard cell.	79
Figure 32. The first cycle voltage profile of un-pre-cycled nano-Si electrode and the points that <i>ex-situ</i> XPS are measured.....	80
Figure 33. Si 2p XPS spectra of (a) pristine electrode, (b) lithiated, and (c) de-lithiated electrode cycled with standard electrolyte, (d) lithiated and (e) de-lithiated electrode cycled with FEC-added electrolyte.	81
Figure 34. The different SEI destruction and re-formation mechanisms in two cells analyzed via XPS experiment.....	83
Figure 35. Cross sectional FE-SEM images of cycled electrode. After the (a) first, (b) 15th, (c) 30th cycle with standard electrolyte and after the (d) first, (e) 15th, (f) 30th cycle with FEC-added electrolyte.....	85
Figure 36. The particle separation accelated by SEI during volume expansion/contraction of Si particles.	86
Figure 37. Schematic view of SEI degradation and passivating ability loss caused by the volume contraction of Si particle.	88
Figure 38. The first cycle voltage profiles of (a) standard cell and (b) partially lithiated cell.....	92
Figure 39. <i>Ex-situ</i> XPS 2p spectra of standard cell(dashed line) and partially lithiated cell(solid line) after (a) lithiation and (b) de-lithiation.	93
Figure 40. The mechanical degradation and re-formation of SEI during cycling.	94

Figure 41. The effect of de-lithiation voltage cut-off control.	97
Figure 42. (a) The Coulombic efficiency and de-lithiation capacity of partially de-lithiated cell. (b) Electrolyte decomposition capacities of standard cell(white) and partially de-lithiated cell(black).	98
Figure 43. Cross sectional FE-SEM image of electrode of partially de-lithiated cell after the 15th cycle.	99
Figure 44. The irreversible mechanisms of nano-sized Si electrode.	101
Figure 45. FE-SEM images of SiO and Co powders before and after ball milling. (a) SiO and (b) Co before ball milling. (c) Co-SiO after ball milling and (d) its expanded view.	119
Figure 46. XRD spectra of SiO, Co, and ball milled Co-SiO powders.	120
Figure 47. The voltage profiles of (a) SiO and (b) Co-SiO.	121
Figure 48. The first cycle Coulombic efficiencies, de-lithiation capacities divided by total mass of total active materials (SiO, Co) (black bar) and de-lithiation capacities divided by mass of SiO (gray bar) in the SiO and Co-SiO electrodes having different Co content.	124
Figure 49. . dQ/dV plots of Co-SiO and SiO in the first lithiation.	127
Figure 50. (a) dQ/dV plots of Co-SiO and SiO in the first de-lithiation and (b) expanded view of (a).	128
Figure 51. <i>Ex-situ</i> Co K-edge XAS spectra of Co-SiO electrode in the first cycle.	130
Figure 52. <i>Ex-situ</i> Si 2p XPS spectra of SiO and Co-SiO electrode in the first cycle. The second spectra are measured at 0.3 V for Co-SiO and 0.25 V for SiO, respectively.	133
Figure 53. <i>Ex-situ</i> O 1s XPS spectra of SiO and Co-SiO electrode in the first	

cycle. The second spectra are measured at 0.3 V for Co-SiO and 0.25 V for SiO,
respectively. 134

Figure 54. GITT profiles and internal resistances of (a) SiO and (b) Co-SiO cell
in the first cycle..... 141

Figure 55. Internal resistances of SiO and Co-SiO cells at different QOCVs in
the first cycle..... 142

1. 서 론

리튬 이온 이차전지(lithium ion secondary battery, LiB)는 무게당, 부피당 에너지 밀도가 높아 노트북, 휴대폰 등의 휴대 전자기기의 전원 공급장치로 널리 사용되고 있다 [1, 2]. 최근에는, 전기 자동차, 스마트 그리드(smart grid) 구성을 위한 대용량 에너지 저장 장치(energy storage system, ESS)와 같이 대규모의 에너지를 사용하는 기기의 전원 공급 장치로 그 적용범위가 확대되고 있다. 이에 따라 기존에 비해 더 높은 에너지 밀도를 가지는 리튬 이온 이차전지의 개발이 요구되고 있으며, 이를 위해 활발한 연구가 이루어지고 있다.

에너지의 총량은 전압과 전하량의 곱에 의해 결정되기 때문에(식 1), 전지의 에너지 밀도를 높이기 위해서는 전지의 전압을 높이거나, 무게 혹은 부피당 저장될 수 있는 전하량(용량)을 늘려야 한다 [3, 4].

$$E = V \times Q \quad (1)$$

전지의 전압과 용량은 전지를 구성하는 양극과 음극의 활물질에 의해 크게 좌우되므로, 높은 에너지 밀도를 가지는 리튬 이온 이차전지를 개발하기 위해서는 새로운 활물질의 개발이 필요하다. 이때, 전지의 전압은 양극과 음극의 전위차로 결정되므로, 양극의 경우 반응 전위가 높고 용량이 큰 활물질이, 음극의 경우 반응 전위가 낮고 용량이 큰 활물질이 필요하다. 특히 음극의 경우 다양한 형태의 전기화학 반응을 통해 리튬을 저장할 수 있기 때문에 용량을 늘리기가 양극에 비해 용이한 편이며, 이로 인해 기존에 사용되고 있는 흑연(graphite) 음극을 대체하기 위해 다양한 고용량 음극 활물질에 대한 연구가 진행중이다. 그 중 실리콘은 리튬과

합금화 반응(alloying reaction)을 통해 상온에서 실리콘 원자 1 몰 당 최대 3.75 몰의 리튬을 저장할 수 있어($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$), 3579 mA h g^{-1} 의 높은 용량을 발현한다. 이는 흑연 (LiC_6 , 372 mA h g^{-1}) 대비 거의 10배에 해당하는 값으로, 리튬 금속을 제외한 음극 활물질의 용량 중 가장 큰 값이다 [5]. 뿐만 아니라 방전 전압이 리튬 금속 대비 0.5 V (vs. Li/Li^+) 이하로 낮게 형성되기 때문에 음극 적용시 완전지(full cell)의 전압이 흑연에 비해 크게 떨어지지 않는다 [6, 7]. 이러한 장점들 때문에 실리콘 기반 물질은 차세대 고용량 음극 물질로 각광받고 있다.

하지만 실리콘은 충 방전 과정에서 매우 큰 부피 변화(약 300 %)를 겪고, 이는 전극 성능에 많은 문제점을 일으킨다 [8-10]. 부피 변화에 의한 기계적인 스트레스는 실리콘 입자 표면에 crack을 형성하고, 반복적인 crack생성은 활물질의 분쇄를 야기한다. 이 과정에서 지속적인 실리콘 표면 노출로 인해 다량의 전해질 분해 반응이 일어날 수 있으며, 입자간 접촉이 약화되면서 전자 전달 경로가 끊기게 되어 활물질의 전기적 단락(dead particle)이 발생할 수 있다. 뿐만 아니라, 실리콘 입자의 부피 변화로 인해 전극이 수직 방향으로 팽창과 수축을 반복하게 되는데, 이 역시 입자간 접촉이 약화시켜 전극 내 전자 전달 저항을 증가시키게 된다. 그 결과 실리콘 기반 음극에서는 지속적으로 많은 양의 비가역 용량이 발생하여 낮은 쿨롱 효율이 나타나고, 용량이 빠르게 퇴화한다 [11-13].

음극에서 발생하는 많은 양의 비가역 용량은 완전지 구성 시 용량 감소의 주요한 원인으로 작용할 수 있다. 양극에서 제공된 리튬 이온을 비가역적으로 소모하게 되면, 양 음극 사이를 이동할 수 있는 리튬 이온의 양이 줄어들기 때문에 점차 가역 용량이 줄어들게 된다 [14-18]. 또한 이 과정은 사이클에 따라 지속적으로 발생하기 때문에, 소량의 비가역 용량이라도 점차 누적되면 셀 퇴화에 큰 영향을 미치게 된다 [7]. 따라서, 실리콘

콘 음극의 완전지 적용을 위해서는 큰 비가역 용량을 줄이기 위한 노력이 필요하다. 실리콘 기반 음극에서 나타나는 비가역 반응은 기준에 따라 다양하게 분류할 수 있다. 본 연구에서는 Figure 1에서 볼 수 있듯이 활물질에 리튬 이온과 전자가 들어가는지 여부를 기준 삼아 다음에 나타나는 두 가지로 구분하였다[13].

1) 활물질과 전해질 계면에서 발생하는 전해질 분해 반응

충 방전시 실리콘 전극의 작동 전위는 전해질의 환원 분해가 일어날 수 있는 1 V (vs. Li/Li⁺) 이하로 떨어진다. 이 때 활물질과 전해질 계면에서 전해질이 전자를 제공 받아 환원 분해 반응이 일어날 수 있다. 이 과정에서 전해질의 환원 분해 산물이 활물질 표면 위에 얇은 피막층을 형성하게 된다. Solid electrolyte interphase(SEI) 라고 불리는 이 피막층은 리튬 이온 전도성을 가지지만 전자의 이동을 막아 추가적인 전해질 분해 반응을 억제한다 [19]. 하지만 실리콘계 음극에서는 지속적인 부피 변화로 인해 활물질에 crack 이 생성되거나, SEI 층이 파괴되어 SEI 로 덮여 있지 않은 활물질 표면이 드러나게 되고, 새로 드러난 표면에서 지속적으로 많은 양의 전해질 분해 반응이 일어나게 된다 [20, 21]. 본 연구에서는 전해질 내에 있는 solvent, salt, 소량의 불순물 등의 환원 분해 반응을 모두 전해질 분해로 간주하였으며, 상온에서 일어나는 현상만 다루었기 때문에 고온에서 발생하는 다른 형태의 분해 반응은 고려하지 않았다 [22].

2) 전극의 전자 전달 경로 약화로 인한 리튬 트랩(Li trapping)

충전 과정에서 활물질 내로 들어간 리튬 이온과 전자가 방전 과정에서 가역적으로 빠져 나오지 못 하는 현상을 통틀어 리튬 트랩이라고 한다. 리튬 트랩을 일으키는 요소는 크게 전자 전달 저항의 증가, 리튬 이온 전달 저항의 증가, 활물질 내부의 리튬 이온 확산 저항 증가 등이 있다. 실리콘의 경우 충 방전 과정에서 발생하는 큰 부피 변화에 의해 발생하는 기계적 스트레스가 활물질에 crack 을 생성시키거나, 활물질을 분쇄시킬 수 있다. 이 과정에서 집전체부터 활물질로의 전자 전달 경로가 끊기는 상황이 발생할 수 있다. 또한 전극의 수직 방향의 부피 변화는 입자간 접촉을 약화시켜 전극 내 전자 전달 저항을 증가시킨다. 따라서 전자 전달 저항의 증가가 리튬 트랩을 발생시키는 주요한 원인으로 작용할 것이라 예상된다. [12, 23, 24].

전해질 분해와 리튬 트랩은 모든 실리콘 기반 물질에서 나타나는 현상으로 매 사이클마다 지속적으로 발생한다. 이 두 비가역 반응은 모두 부피 변화에 의해 영향을 받기 때문에, 전체적인 발생 양상은 전극 조성이나 활물질의 특성, 전지 사용 조건 등에 따라 판이하게 달라질 수 있다. 또한, 두 비가역 반응은 상호 연관관계를 가지고 있어, 하나의 비가역 반응이 다른 비가역 반응을 가속화 시킬 수도 있다. 따라서 사이클에 따라 비가역 반응 거동에 급격한 변화가 나타날 수도 있다. 이처럼 전극 내의 다양한 사건들이 복잡한 연관관계를 가지고 있기 때문에 실리콘 기반 음극에서 나타나는 두 가지 비가역 반응의 발생 메커니즘은 기존에 사용되고 있는 흑연 음극에서 나타나는 비가역 반응에 비해 매우 복잡하며 이해

하기 어렵다. 하지만 비가역 반응 메커니즘을 이해해야만 이를 줄이기 위한 실마리를 찾을 수 있기 때문에 지속적인 연구가 필요한 실정이다.

기존 연구에서는 주로 사이클이 진행되어 비가역 반응이 많이 발생한 이후 전극 상태를 분광학적으로 관찰하거나 전기화학적 특성 변화 등을 분석함으로써 비가역 반응의 발생과 전극의 퇴화 거동을 간접적으로 추정하였다. 이런 방법으로는 매 사이클마다 각각의 비가역 반응들이 얼마나 일어나는지 자세히 알 수 없었기 때문에, 그 발생 원인과 사이클에 따른 변화 과정을 추적하는데 어려움이 있었으며, 아직까지 충분히 밝혀져 있지 않은 상태로 남아있다.

본 연구에서는 실리콘 기반 전극에서 나타나는 전해질 분해와 리튬 트랩, 두 가지 비가역 반응의 발생 원인을 자세히 규명하고 이를 줄이기 위한 방안을 모색하였다. 기존 연구 방법의 한계를 극복하기 위해, 두 가지 비가역 반응을 정량적으로 분리할 수 있는 계산 모델을 만들어 각각의 발생량을 사이클에 따라 분석하였다. 비가역 용량 계산을 위해 매 사이클 충방전 용량과 전극 충전 말단의 충전 심도에 대한 정보를 종합하였다. 완성된 계산 모델을 기존의 전기화학적, 분광학적 분석 방법과 함께 적용하여 자세한 분석을 진행하였다. 이 때, 전극의 특성에 따라 비가역 반응 거동이 어떻게 달라지는지 알기 위해, 활물질의 입자 특성과 활물질 전해질간 계면 특성을 변화시켜가며 비교 실험을 진행하였다.

분석의 편의를 위해, 산소 원자가 포함되지 않은 순수한 실리콘 입자를 활물질로 이용하여 실험을 진행하였다. 먼저, 활물질의 입자 특성이 실리콘 전극의 비가역 반응과 퇴화 거동에 미치는 영향을 확인하기 위해 크기가 다른 두 가지 실리콘 전극을 이용하여 비교 실험을 진행하였다. 추가적으로, 활물질-전해질간 계면 특성이 미치는 영향을 확인하기 위해 전해질 첨가제를 이용하여 비교 실험을 진행하였다. 전해질 첨가제로는シリ

콘 기반 음극에 효과적이라고 알려진 fluoroethylene carbonate(FEC)를 이용하였다. 전극 특성에 따라 다르게 나타나는 비가역 반응 거동을 분석함으로써 두 가지 비가역 반응의 발생 원인을 자세히 파악하였고, 개선 방안을 제안하였다.

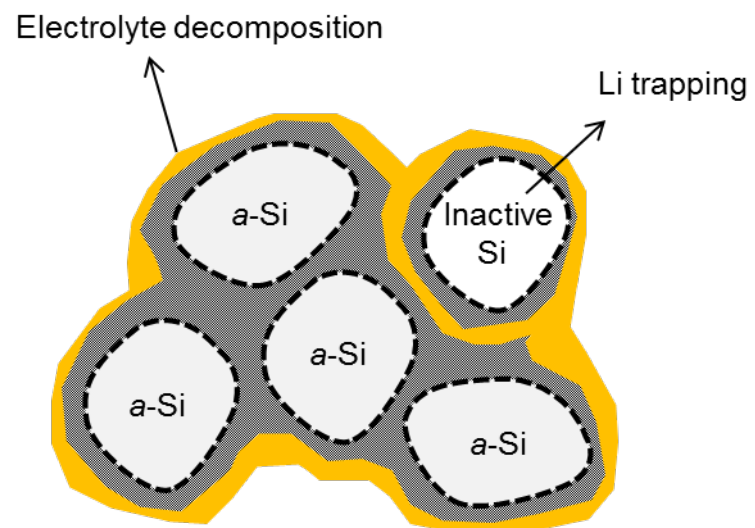


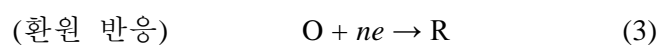
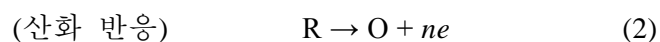
Figure 1. Irreversible reactions occurring in silicon-based negative electrodes.

2. 배경 이론

2.1. 전기화학 반응 과 전기화학 셀

2.1.1. 전기화학 반응

전기화학 반응(electrochemical reaction)은 전극(electrode) 근처에서 전극과 반응물 사이의 전자 이동(charge transfer)이 수반되는 화학 반응을 의미하며, 전자의 이동 방향에 따라, 반응물이 전자를 잃는 산화(oxidation) 반응과 반응물이 전자를 받아들이는 환원(reduction) 반응의 두 가지로 나뉜다 (식 2 ~ 3).



전극과 반응물 사이의 전자 이동은 전극 내 전자에너지와 반응물 내의 전자에너지 차이에 의해 발생되며, 전자는 높은 에너지 준위에서 낮은 에너지 준위로 이동한다. 따라서 전극의 전자에너지가 반응물의 highest occupied molecular orbital (HOMO) 보다 낮아지면 반응물의 전자가 전극으로 이동하는 산화 반응이 일어나고, 전극의 전자에너지가 반응물의 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 보다 높아지면 반대로 전극에서 반응물 쪽으로 전자가 이동하는 환원 반응이 일어나게 된다. (Figure 2)

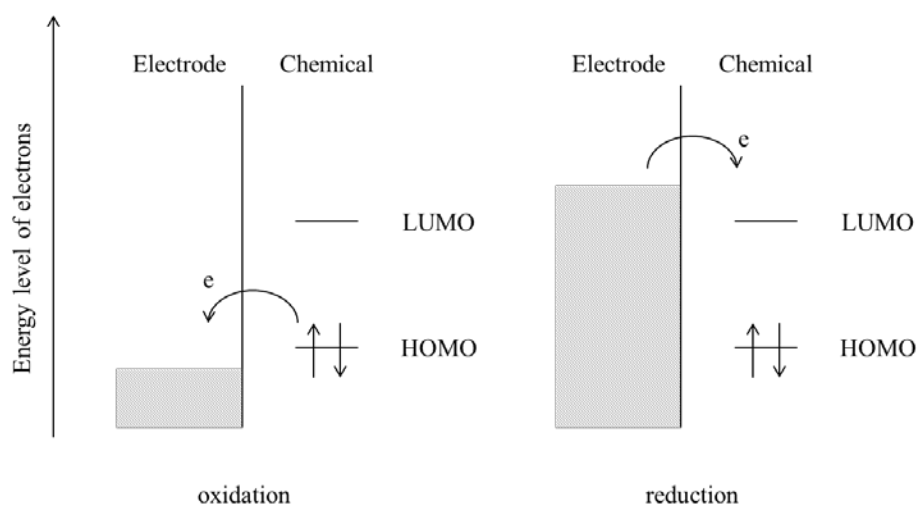
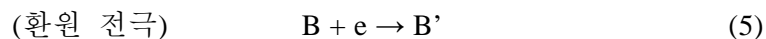
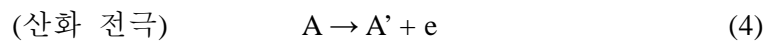


Figure 2. Schematic view of the electrochemical reactions.

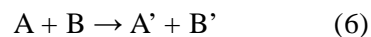
2.1.2. 전기화학 셀

전기화학 셀(electrochemical cell)은 전기화학 반응을 이용하여 전기에너지와 화학에너지를 서로 변환하는 장치를 말한다. 전기화학 셀은 크게 두 개의 반쪽 전지(half-cell)와 전해질, 외부 도선으로 구성된다. 두 개의 반쪽 전지에서는 각각 산화 반응과 환원 반응이 일어나며, 산화 반응이 일어나는 전극을 산화 전극(anode), 환원 반응이 일어나는 전극을 환원 전극(cathode) 이라고 한다. 산화 전극에서 산화 반응에 의해 생성된 전자는 외부 도선을 따라 환원 전극으로 이동하여, 환원 반응에 의해 소모된다. 셀 내부의 전하 흐름은 한 방향으로 닫힌 고리(closed-loop)를 형성하여야 하는데, 이를 위해 전해질(electrolyte) 내의 양이온 혹은 음이온이 각각 환원 전극과 산화 전극 쪽으로 이동하면서 전하 전달에 참여한다 (Figure 3). 이 때 닫힌 고리 내의 모든 부분에서 전하가 전달되는 속도와 방향, 즉 전류의 크기와 방향은 동일해야 한다.

전기화학 셀의 전압(voltage)은 두 반쪽 전지에서 일어나는 산화/환원 반응의 전위(potential)차 의해 결정된다. 전기화학 셀의 두 전극에서 일어나는 반응이 다음과 같을 때 (식 4 ~ 5),



전체 반응은 다음과 같다 (식 6).



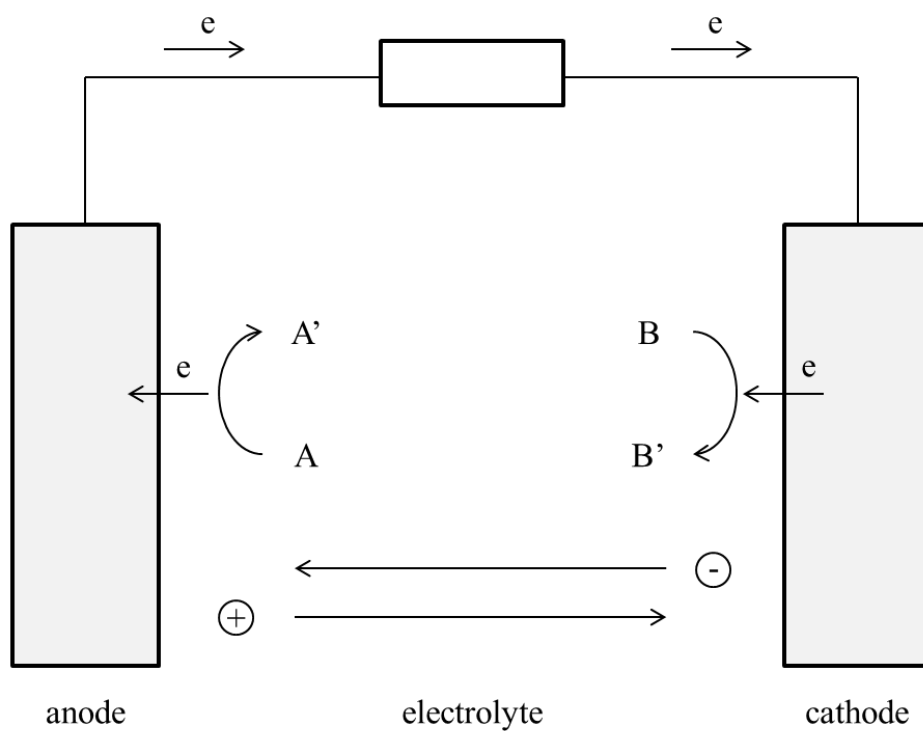


Figure 3. Schematic view of the electrochemical cell.

이 반응의 자유 에너지 변화를 ΔG 라고 할 때, 전기화학 셀의 전압 E_{cell} 는 다음 식 7에 의해 결정된다.

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} \quad (7)$$

여기서 F 는 패러데이 상수($96,486 \text{ C mol}^{-1}$), n 은 반응에 이동한 전자의 몰수를 의미한다.

전기화학 셀은 전기화학 반응의 자발성에 따라 두 가지로 구분할 수 있다. 전기화학 반응에서, $\Delta G < 0$ 이면 양 전극에서 산화/환원 반응이 자발적으로 일어나게 되므로, 전기화학 반응을 통해 전기에너지를 얻을 수 있다. 이를 갈바니 셀(galvanic cell) 이라고 한다. 반대로 $\Delta G > 0$ 인 상황이라면, 반응이 일어나게 하기 위해 외부에서 전기에너지를 공급해 주어야 한다. 이런 경우를 전해 셀(electrolytic cell) 이라고 부르며, 작동 중에 전기에너지가 화학에너지로 전환된다.

2.2. 리튬 이온 이차전지

2.2.1. 리튬 이온 이차전지의 개요

전지(battery)란 화학에너지를 전기화학반응을 통해 전기에너지로 변환시키는 장치(전기화학 셀)를 일컫는다. 단 한 차례만 사용 가능한 전지를 일차전지(primary battery), 재충전이 가능하여 반복 사용 가능한 전지를 이차전지(secondary battery)라고 한다. 이차전지는 방전과정에서 갈바니 셀로 작동하다가, 충전과정에서는 전해 셀이 된다. 따라서 이차전지 내의 두 전극은 충/방전에 따라 산화 반응과 환원 반응이 모두 일어날 수 있게 되

므로 전극의 이름을 명명할 때 혼란의 여지가 있다. 보통 방전 과정(갈바니 셀)에 기준을 맞추어 산화 전극과 환원 전극을 명명한다. 또는, 일반적인 전지 사용 범위에서 양 쪽 전극의 전위가 역전되지 않기 때문에, 전위가 높은 전극을 양극(positive electrode), 전위가 낮은 전극을 음극(negative electrode)이라고 부르는데, 이 방법이 혼란의 여지가 적으므로, 본 논문에서는 양극과 음극으로 용어를 통일하였다.

리튬 이온 이차전지는 리튬 이온의 전기화학적 삽입/탈리 반응을 이용한 이차전지이다. 리튬은 자연계 금속 중 가장 낮은 분자량을 가지고 있기 때문에 단위 무게당 많은 양의 전하를 저장할 수 있으며, 표준환원전위가 가장 낮아 음극의 작동 전압을 최대한 낮출 수 있어, 전지의 전압을 높이기 용이하다. 따라서 리튬 이온 이차전지는 높은 에너지 밀도를 가질 수 있다. 리튬 이온 전지의 전극 물질은 리튬 금속을 사용할 때 발생하는 안전성 문제를 해결하기 위해 리튬을 이온 상태로 저장한다. 충전시에는 양극에서 리튬 이온이 빠져나오고 전해질을 통해 음극으로 이동하여 음극 물질 구조 내에 삽입된다. 반대로 방전시에는 음극에서 리튬 이온이 빠져나와 양극 물질 구조 내에 다시 삽입된다. 이때 전자는 외부 도선을 통해 이동한다. 이처럼 리튬 이온이 양극과 음극 사이에서 왕복하는 형태 때문에 리튬 이온 이차전지를 rocking-chair 전지라고도 한다 (Figure 4) [25].

리튬 이온 전지는 크게 양극과 음극, 전해질, 분리막으로 구성된다. 양극과 음극은 리튬 이온의 가역적 삽입/탈리가 일어나는 활물질과 전극 내 전자 전달을 도와주는 도전재, 활물질과 도전재를 붙잡아주는 역할을 하는 바인더가 금속 포일 집전체 위에 얇게 도포된 복합전극 형태로 만들어진다. 이 때 음극에는 리튬과 합금화 반응(alloying reaction)을 하지 않는 구리(Cu) 포일을, 양극에는 금속 표면에 부동태 피막이 잘 형성되어 고전압에서도 부식이 잘 일어나지 않는 알루미늄(Al) 포일을 집전체로

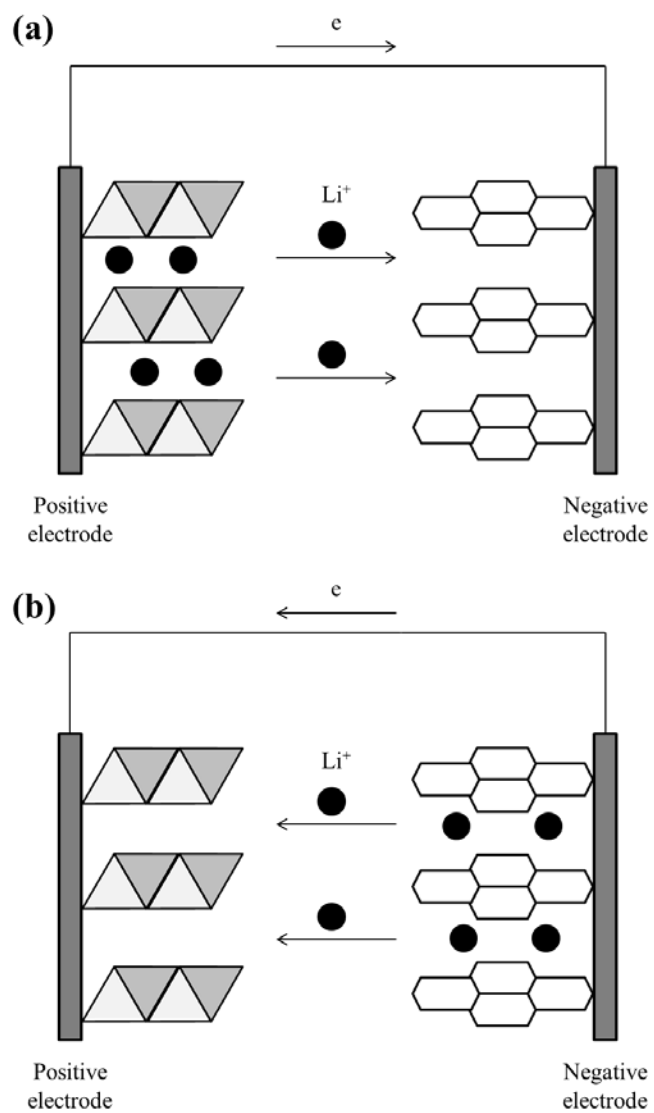


Figure 4. Schematic view of lithium ion battery ("rocking chair" cell) during (a) charge and (b) discharge.

활용한다. 전해질은 리튬 이온을 전달하기 위해 리튬 염이 녹아있는 용액을 사용한다. 분리막은 양극과 음극의 전기적 접촉을 막고, 전해질의 이동을 가능하게 하기 위해, 다공성의 고분자 막을 사용한다.

2.2.2. 양극 물질

화합물이 양극 물질로 이용되기 위해서는 리튬 이온과 전자가 삽입 탈리되는 산화/환원 반응의 전위가 높아야 한다. 높은 반응 전위를 가지기 위해서는 화합물이 리튬 이온과 전자를 매우 안정한 상태로 저장하여 낮은 에너지 준위를 유지해야 한다. 현재 사용되고 있는 양극 활물질은 주로 결정구조가 잘 발달한 금속 산화물(MO_x) 구조 내에 리튬 이온이 위치한 형태이다. 금속의 경우 주로 3d 전이금속(transition metal)을 사용한다. 충전 과정에서 구조 내 리튬 이온이 빠져 나가고, 전이금속이 산화되면서 전자를 방출한다. 반대로 방전 과정에서는 구조 내로 리튬이 다시 들어오고, 전이금속이 환원되며 전자를 받는다. 물질의 구조에 따라 크게 층상 구조(layered structure), 스핀넬 구조(spinel structure), 올리빈 구조(olivine structure)로 나눌 수 있으며, 각각의 구조에 따라 다른 특징을 나타내고, 같은 구조라도 전이금속의 종류에 따라 서로 다른 특성을 나타낸다 [26, 27].

층상 구조 물질은 $LiMO_2$ 형태의 화학식을 가지며, 전이금속과 산소로 이루어진 금속 산화물층이 2차원 평면을 이루고 있으며, 그 평면 사이에 리튬 이온이 위치한다. 층상 구조 물질은 다른 양극 활물질에 비해 용량이 크다는 장점이 있기 때문에 가장 널리 사용되고 있다. $LiCoO_2$ 가 최초로 상용화 되었으며, 최근에는 Ni, Co, Mn으로 이루어진 3성분계 물질이 많이 사용된다 [28-30].

스피넬 구조 물질은 LiM_2O_4 의 화학식을 가지며 주로 Mn 금속이 전이 금속으로 이용된다. 스피넬 물질은 3차원적인 리튬 이온 이동 통로를 가지고 있어 리튬 이온 전도도가 높기 때문에 고율 충/방전에 유리하며, 안정적인 구조를 가지고 있다는 장점이 있다 [26]. 하지만 화학식에서 알 수 있듯이 층상 구조 물질에 비해 전이금속의 산화수가 3.5+로 높기 때문에 용량이 상대적으로 적게 발현된다. 또한, 과방전시 Jahn-Teller distortion 효과에 의한 구조 변화로 인해 용량이 급격히 감소하며, 고온 사용 시 Mn^{2+} 이온의 용출로 인해 전지의 성능이 급격히 퇴화하는 문제를 안고 있다 [31, 32].

올리빈 구조 물질은 구조가 화학적으로 매우 안정하기 때문에 높은 안전성이 요구되는 전지에 사용하기 적합하며, LiFePO_4 가 대표적으로 사용되고 있는 물질이다 [33]. Fe 금속의 경우 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 반응 전위가 낮지만, PO_4 poly-anion 의 inductive effect 때문에 리튬 금속 대비 3.5 V 정도의 높은 전위를 얻을 수 있다. 리튬 이동 통로가 1차원적이기 때문에 구조적인 결함이 있을 경우 충/방전이 잘 되지 않는 문제가 있으며, 전자전도도가 낮기 때문에 주로 입자 크기를 줄이고 탄소 코팅을 해서 사용한다.

2.2.3. 음극 물질

2.2.3.1. 탄소계 음극

탄소계 물질은 전자 전도성이 높고 매우 낮은 반응 전압을 가지고 있다. 때문에 대부분의 상용 리튬 이온 이차전지에서 음극 활물질로 사용되고 있다. 결정 구조에 따라 크게 흑연(graphite)계와 비흑연(non-graphite)계로 나눌 수 있다.

흑연은 탄소 원자가 sp^2 hybridized orbital을 형성하며 정육각형 구조로 서로 연결된 2차원 평면(graphene layer)들이 수직 방향으로 쌓여있는 결정 구조이다. graphene layer 내에서 2차원적인 π bond 때문에 전자가 자유롭게 이동할 수 있어 매우 우수한 전자 전도성을 나타낸다. 이 때, graphene layer가 수직 방향으로 쌓이기 때문에 수평 방향과 수직 방향의 표면 특성이 다르다. Graphene layer와 수평방향의 표면(basal plane)은 전기화학반응에 안정적이라고 알려져 있지만, 수직 방향의 표면(edge plane)은 전해질과의 반응에 매우 큰 활성을 나타내어 흑연 음극의 성능에 큰 영향을 미친다 [34]. 따라서 표면처리 과정을 통해 edge plane의 비율을 줄이거나 표면에서의 전기화학 반응을 조절하는 연구가 많이 이루어졌다 [35-37].

흑연에서는 충/방전시 리튬 이온이 edge plane을 통해 graphene layer 사이에 2차원적으로 삽입/탈리 된다. 리튬 이온은 여러 층 내로 동시에 들어가지 않고, 반응 전위에 따라 정해진 층 내에 규칙적으로 들어가며, 충전 결과 리튬이 채워진 층과 채워지지 않은 층이 주기적으로 배열된다. 하나의 리튬 이온 층이 모두 채워지게 되면 비어있는 다른 층에 리튬이 삽입되는데, 이 때도 역시 리튬 이온 층과 비어있는 층이 주기적으로 배열된다. 이 과정을 반복하여 리튬 이온이 최대치로 삽입될 경우 graphene layer 사이의 모든 층에 리튬 이온이 채워진다. 이런 리튬 삽입 과정을 staging 이라고 한다 [27, 38, 39]. 이론적으로 완전 충전 시 LiC_6 의 화학조성비를 나타내며 372 mA h g^{-1} 의 이론 용량을 나타낸다. 하지만 흑연 입자가 완벽한 단일 결정으로 이루어져 있지 않고 구조적인 결함을 띄기 때문에 실제 이론 용량만큼 용량이 발현되지는 않는다. 흑연은 제조 방법에 따라 자연적으로 생성된 천연흑연(natural graphite)과 석탄이나 pitch 등을 고온에서 탄화시켜 만드는 인조흑연(artificial graphite)으로 나뉘는데, 일반적으로 천연흑연이 더 높은 결정성을 띄기 때문에 더 많은 용량을 발현한

다고 알려져 있다.

비흑연계 탄소는 graphene layer 의 크기가 작고, 수직방향으로 결정 성장이 잘 되지 못한 구조를 가진다. 고온에서 흑연화가 진행되는 정도에 따라 세부적으로 분류할 수 있으며, 열처리 온도에 따라 서로 다른 전기 화학적 특성을 나타낸다. 비흑연계 탄소의 낮은 결정성은 graphene layer 사이로의 리튬 이온 삽입을 어렵게 한다 [40]. 하지만 무질서한 구조 때문에 다양한 형태의 리튬 저장 자리가 생기게 되는데, 나노 크기의 공극 (cavity)이나 결정 사이의 구조적 결함(defect) 부근에 리튬이 저장될 수 있다 [41-43]. 이런 다양한 리튬 이온 저장 자리 때문에 충전 곡선이 평탄하지 않고 기울어진 형태를 나타낸다. 또한 낮은 결정성 때문에 리튬 이온의 이동이 2차원적인 graphene layer 사이에 국한되지 않고, 3차원 분포를 이루고 있기 때문에 리튬 이온의 이동이 매우 빠르므로 높은 충 방전 속도 특성을 나타낸다.

2.2.3.2. 금속 산화물계 음극

금속 산화물계 음극의 반응은 크게 insertion type 과 conversion type 으로 나뉜다. Insertion type 의 반응은 금속 산화물의 격자 구조 내의 interstitial site에 리튬 이온이 채워지는 형태이다. $\text{Li}_4\text{Ti}_2\text{O}_5$ (LTO), TiO_2 , 와 같은 물질들이 insertion type 반응을 하는 대표적인 물질이다 [44, 45]. 이 물질들은 반응 전압이 리튬 금속 대비 1 V 이상으로 높기 때문에 표면에서 전해질 분해가 적게 일어나며 충 방전시 활물질의 퇴화가 크지 않아 우수한 수명 특성을 나타낸다 [46]. 하지만 이론 용량이 작고, 작동 전압이 높기 때문에 음극으로 사용시 전지의 에너지 밀도가 낮은 단점이 있다. 따라서 주로 고출력 전지 등의 특수한 용도로 사용되고 있다.

Conversion type 반응은 충전시 금속 산화물의 구조가 완전히 붕괴되면서 전이금속이 금속 상태까지 환원되고, 리튬 이온이 산소와 결합하여 Li_2O 를 만드는 반응이다 [47, 48]. 대부분의 전이금속 산화물이 이 반응을 겪으며, 상당히 큰 용량이 발현되는 특징이 있다. 하지만 반응의 가역성이 낮고, 충 방전시 심각한 부피 변화로 인해 수명 특성이 떨어지며, 충 방전의 전압차이(voltage hysteresis)가 매우 크기 때문에 에너지 효율이 낮은 단점이 있어 상용화 가능성은 매우 낮은 편이다 [49, 50].

2.2.3.3. 합금계 음극

합금계 음극 물질은 금속과 리튬간의 alloying 반응을 통해 리튬을 저장한다. 다양한 금속들이 리튬과 alloying 반응을 할 수 있는데, 그 중 실리콘, 주석, 아연 등이 대표적으로 연구되는 물질이다 [6, 7]. 특히 실리콘은 상온에서 리튬과 최대 반응시 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 상을 형성하면서 리튬 금속을 제외한 음극 물질 중 가장 높은 3579 mA h g^{-1} 의 매우 큰 용량을 발현할 수 있으며 반응 전위가 리튬 금속 대비 0.5 V 정도로 낮기 때문에 차세대 고용량 음극 물질로 주목 받고 있다 [51-53].

실리콘은 리튬과 전기화학적으로 alloying 반응을 할 때 비정질 합금상이 생성되 때문에 분광학적인 분석 방법으로 충전상을 확인하기 어렵다. 알려진 바에 따르면 첫 사이클 충전시 결정질 실리콘이 비정질 합금상으로 변하는 2-phase 반응이 일어나게 되고, 그 결과 매우 평탄한 전압 곡선(voltage profile)이 나타나게 된다. 두 번째 사이클부터는 비정질 합금상 간의 반응이 일어나므로 전압 곡선은 첫 사이클에 비해 좀 더 기울어진 형태를 나타낸다 [54]. 이 때 충전 심도(state of charge)에 따라 충전상의 형태가 달라지고 이에 따라 방전 반응의 전압 곡선이 달라지는 특이한 거동을

나타낸다 [51]. 충전시 0.05 V (vs. Li/Li⁺) 보다 높은 전압 영역에서는 비정질 합금상이 형성되고, 방전시 0.3 V (vs. Li/Li⁺) 와 0.5 V (vs. Li/Li⁺) 에서 두 단계의 전위평탄부(plateau)가 나타난다. 하지만 더 깊게 충전하게 되면 0.05 V (vs. Li/Li⁺) 에서 비정질 합금상이 결정질 Li₁₅Si₄ 상으로 변하는 2-phase 반응이 일어나며 이 때 아주 작은 전위평탄부가 발견된다. 결정질 Li₁₅Si₄ 상이 방전될 때에는, 0.4 V (vs. Li/Li⁺) 근처에서 매우 큰 하나의 전위평탄부가 발생한다.

실리콘은 충 방전시 매우 큰 부피변화를 겪기 때문에 활물질에 crack이 생성되거나 활물질이 분쇄되는 등의 문제가 나타나고 그 결과 많은 양의 비가역 반응이 발생하며, 가역 용량이 빠르게 감소하여 상용화에 어려움을 겪고 있다 [11, 12, 55]. 이를 극복하기 위해 다양한 연구가 진행되었는데, 활물질의 크기를 줄이는 방법 [56], 나노 구조의 전극을 만들어 내부 공극을 만드는 방법 [57-65], 다른 금속과 합금상을 만들어 부피 변화에 의한 기계적 스트레스를 줄이고 전도성을 높이는 방법 [66], 실리콘 산화물계(SiO_x) 활물질을 사용하는 방법 등이 있다 [67-69]. 이 때 활물질의 크기를 줄이거나 나노 구조를 제조하는 방법은 전극의 충전 밀도(packing density)를 높이기 어려워 실제 높은 에너지 밀도를 가지는 음극을 만들기 어려울 뿐만 아니라 제조 공정 역시 상용화에 적합하지 않은 경우가 많다. 하지만 SiO_x 물질은 제조가 상대적으로 쉽고, 활물질의 입자 크기가 마이크로 미터 단위 이므로 전극 제조 공정에 적합하여 일부 기존 탄소계 활물질에 소량 첨가하여 사용되고 있다. 이 외에도, 접착력이 우수한 바인더를 사용하는 방법 [70-76], 전해질 첨가제를 사용하여 안정적인 피막을 형성시키는 방법 [77-83] 등이 적용되고 있다. 하지만 현재 수준보다 더 많은 양의 실리콘 기반 물질을 음극에 사용하기 위해서는 추가적인 개선이 필요하다. 이를 위해서는 정확한 퇴화 원인 분석을 진행하고 적합한

개선 방안을 수립해야 한다.

2.2.4. 전해질

리튬 이온 전지의 전해질은 양극과 음극 사이에서 리튬 이온을 전달하는 매개체 역할을 한다. 이때 리튬 이온 전지 음극의 낮은 전압 영역에서도 전해질이 환원 분해되지 않고 안정하게 유지되어야 하기 때문에 용매 선정이 매우 중요하다. 수용액의 경우 높은 전위에서 수소 발생 반응이 지속적으로 일어나기 때문에 리튬 이온 전지에서는 유기 전해질을 사용하며 주로 카보네이트(carbonate) 계열의 용매가 사용된다. 카보네이트 용매 역시 리튬 금속 대비 1 V 이하에서 환원 분해반응을 일으키는데, 이 과정에서 음극 표면에 환원 분해 산물로 이루어진 얇은 피막층(solid electrolyte interphase, SEI)을 형성한다. SEI는 전자 전도성이 없어 전자 전달을 차단하여 추가적인 전해질 환원 분해반응을 막아주지만, 리튬 이온 전도 특성을 가지기 때문에 충 방전은 계속해서 일어나게 한다 [19, 84].

전해질은 전기화학적 안정성뿐만 아니라 높은 리튬 이온 전도도를 가져야 한다. 따라서 용액 속에 리튬 이온을 많이 해리시켜야 하는데, 이를 위해 ethylene carbonate(EC)나 propylene carbonate(PC) 와 같이 유전율 상수(dielectric constant)가 높아 많은 양의 리튬 염을 녹일 수 있는 환형 카보네이트(cyclic carbonate) 용매를 사용한다. 하지만 이런 용매를 사용하면 전해질의 점도가 높고 녹는점이 높아 저온에서의 사용이 제한되기 때문에 점도가 낮고 녹는점이 낮은 dimethyl carbonate(DMC)나 diethyl carbonate(DEC)와 같은 선형 카보네이트(linear carbonate)를 섞어서 사용한다.

리튬 염의 경우 해리도를 높이기 위해 음이온의 delocalization 이 잘 되

는 물질을 사용한다. LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 등 다양한 리튬 염이 검토되었지만 주로 LiPF_6 염이 많이 사용되는데, 이는 LiPF_6 분해 산물이 AlF_3 형태의 안정한 부동태 피막을 만들어 양극의 강한 산화 환경에서 알루미늄 집전체의 산화를 막아주기 때문이다 [85].

상용 전지에는 추가적으로 전지 성능을 향상시키기 위해 소량의 첨가제를 전해질에 섞어 사용한다. 특히 SEI의 특성을 향상시키는 첨가제들의 개발이 많이 이루어졌다. 음극에서 사용되는 첨가제는 vinylene carbonate(VC)나 fluoroethylene carbonate(FEC)가 대표적인데, SEI의 전기화학적 안정성을 향상시켜 추가적인 전해질 분해를 막아주어 전지의 수명 특성을 향상시킨다고 알려져 있다 [86, 87].

3. 실험 방법

3.1. 활물질 준비와 전극 제조

3.1.1. 실리콘 활물질

실리콘 활물질은 모두 LG화학에서 제공받은 분말 형태의 실리콘을 사용하였다. 입자의 평균 지름이 1~5 μm 정도인 bulk-sized Si(bulk-Si)과, 100 nm 정도인 nano-sized Si을 활물질로 사용하였다. 각각의 실리콘 활물질을 “bulk-Si”과 “nano-Si”으로 명명하였다. FE-SEM 분석을 통해 실리콘 분말의 평균 입자 크기를 확인할 수 있었고 (Figure 5), XRD 분석을 통해 두 시료 모두 결정성을 가진 실리콘 입자라는 것을 확인할 수 있었다 (Figure 6).

3.1.2. 전극 제조

활물질의 전기화학 테스트를 진행하기 위해 활물질, 도전재, 바인더를 이용해 복합 전극을 제조하였다. 실험에 사용한 모든 전극에서 도전재와 바인더는 각각 Super-P와 Li poly(acrylic acid), Li-PAA를 사용하였고, 다음과 같은 방법으로 전극을 제조하여 사용하였다. 먼저 전극 제조에 앞서 Li-PAA 수용액을 만들기 위해 lithium hydroxide(LiOH, Sigma aldrich)와 poly acrylic acid(PAA, Sigma Aldrich)를 1:1 의 몰 비율로 물에 녹이고 24 시간 동안 교반기를 이용해 섞어주었다. 활물질과 도전재를 유발에서 섞어준 후, 미리 만들어 놓은 5 wt. % 의 Li-PAA 수용액에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이 때 슬러리 내의 활물질:도전재:Li-PAA의 무게 비가 7:2:1 이 되도록 하였다. 슬러리의 점도를 전극 제조에 맞게 조절하기 위해 슬러리

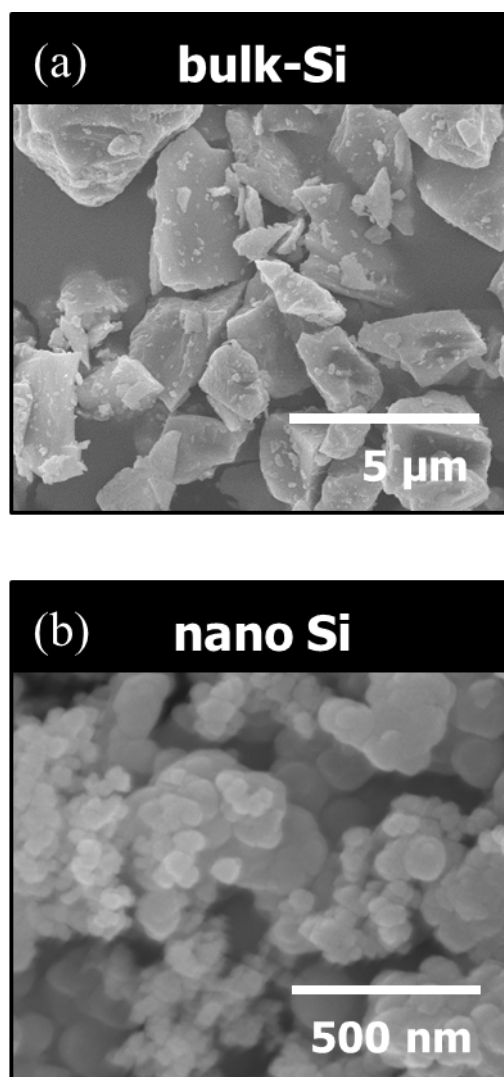


Figure 5. FE-SEM images of (a) bulk-Si and (b) nano-Si powders.

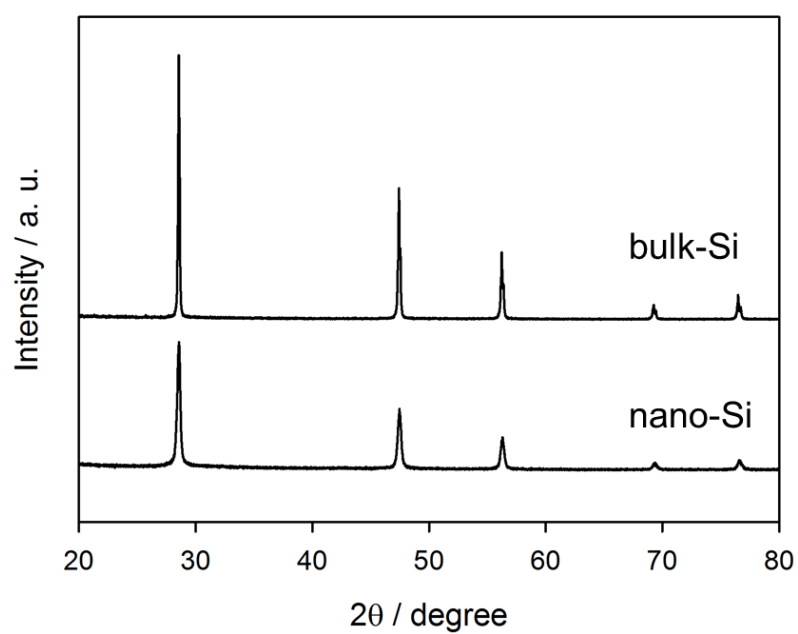


Figure 6. XRD patterns of bulk-Si and nano-Si powders.

제조 과정에서 de-ionized water를 조금씩 첨가하였다. 완성된 슬러리를 10 μm 두께의 구리 포일 위에 도포한 뒤 60°C convection 오븐에서 30 분간 건조시켰다. 건조된 전극을 roll-pressor를 이용해 압착한 후 지름 1.1 cm 의 원형으로 잘라 무게를 측정하였다. 전극 내 수분을 최대한 제거하기 위해 120°C 진공에서 10 시간 동안 건조시킨 후 Ar이 채워진 글러브 박스에서 보관하였다.

3.1.3. 전기화학 셀 제작

전기화학 셀 구성을 위해 Ar이 채워진 글러브 박스 안에서 리튬을 대극(counter electrode)으로 하는 2032 coin-type half cell을 제작하였다. Coin cell body 위에 전극과 polypropylene(PP) 분리막(separator)을 차례대로 올린 후 0.1 ml 의 전해질을 뿌려주었다. 그 후 분리막 위에 리튬 포일을 얹고, gasket과 cap을 이용하여 셀을 밀봉시켜주었다. 이 때, 양 극간 거리를 최소화하여 셀의 저항을 최대한 줄이기 위해 리튬과 cap 사이에 spacer와 spring을 집어넣어 압력을 가해주었다. 셀 제조 시 사용한 전해질은 다음 두 종류였다 (Table 1): i) 1.3 M LiPF_6 in EC:DEC = 3:7 (v/v) (standard electrolyte), ii) 1.3 M LiPF_6 in EC:FEC:DEC = 5:25:70 (v/v/v) (FEC-added electrolyte).

Table 1. Compositions of two electrolytes used in this study.

sample	composition
Standard	1.3 <i>M</i> LiPF ₆ in EC : DEC = 3 : 7
FEC-added	1.3 <i>M</i> LiPF ₆ in EC : FEC : DEC = 5 : 25 : 70

3.2. 전기화학 분석

3.2.1. 충 방전 테스트

충방전기(Wonatech, WBCS-3000)를 이용하여 충 방전 테스트를 진행하였다. 먼저 실리콘 전극의 경우 300 mA g^{-1} 의 전류밀도로 충 방전을 진행하였다. 실리콘 전극은 첫 사이클 충전 시 결정질 실리콘이 비정질(amorphous) Li-Si 합금상으로 변하는데, 이 과정에서 매우 평탄한 전압 곡선이 나타난다. 따라서 전압을 기준으로 충전 조건을 설정할 경우 셀간의 미세한 저항 차이에 의해 발생하는 약간의 과전압 차이가 충전 용량을 크게 변화시킬 수 있다. 실리콘의 특성상 충전 심도 차이는 셀의 퇴화에 큰 영향을 미치기 때문에, 셀간 충전 심도를 최대한 동일하게 유지하기 위해 충전용량을 2500 mA h g^{-1} 으로 맞춰주었다. 두 번째 사이클부터는 충전 전압 곡선의 기울기가 커지기 때문에 이러한 현상이 심하지 않으므로, 충전 전압을 $0.1 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 로 설정하였다. 방전 전압은 모든 사이클에서 $1.5 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 로 설정하였다. 원활한 분석을 위해 사이클 데이터를 얻기 전 두 사이클 동안 활물질 표면에 SEI를 형성시켜주는 과정을 추가하였다. 이 과정을 pre-cycling이라고 명명하였고, 실제 사이클 데이터는 세 번째 사이클부터의 것을 사용하였다. 매 사이클 충 방전 말단에서 30 분 간의 휴지 시간(rest time)을 두었는데, 이를 통해 각 셀의 충 방전 말단에서의 quasi-open circuit voltage(QOCV)를 얻을 수 있었다. Nano-Si 실험의 경우 방전 전압 변화 실험을 추가적으로 진행하였다. Standard electrolyte를 사용하여 조립한 셀을 기존과 같은 조건으로 pre-cycling한 후, 충전 전압은 그대로 $0.1 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 로 유지한 채로, 방전 전압을 $0.5 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 로 낮추어 충 방전 하였다.

3.2.2. Galvanostatic intermittent titration technique (GITT)

QOCV를 통해 셀의 충전 심도를 계산하기 위해 bulk-Si과 nano-Si 전극에서 pre-cycling 이 끝난 후, 첫 사이클 충전 단계에서 GITT 실험을 진행하였다. Figure 7a 에서 볼 수 있듯이 충 방전 시 가해진 전류밀도와 동일한 300 mA g^{-1} 의 전류밀도를 5분간 인가하고, 30분 간의 휴지 시간을 주는 과정을 반복하였다. 전류 인가 도중 전압이 $0.05 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 이하로 떨어지게 되면 실험을 종료하였다. 이 과정에서 시간에 따라 전압은 Figure 7b와 같이 변화하게 되는데, 휴지 시간이 끝난 직후의 전압을 측정하면 QOCV를 얻을 수 있다. 얻어진 QOCV들을 각각의 용량에 따라 plot 하면 QOCV와 충전 용량 간의 관계를 얻을 수 있게 되는데, 이 정보를 이용해 셀의 QOCV를 용량단위로 환산하였다.

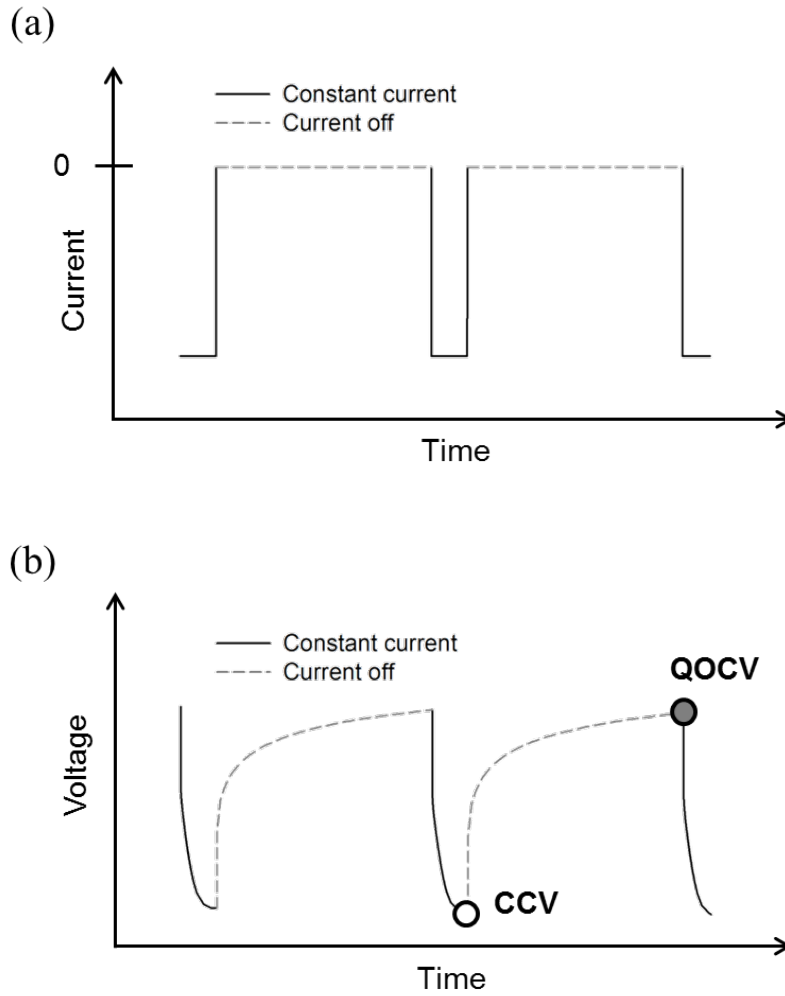


Figure 7. Schematic view of GITT test. (a) Current change and (b) Voltage change during the test.

3.3. 분광학 분석

3.3.1. 사용 기기

실험에 사용한 활물질의 결정학적 구조 분석을 위해 D8 advance diffractometer(Bruker)를 이용하여 X-ray diffraction 실험을 진행하였다. 또한, 활물질과 전극의 형상(morphology)를 확인하기 위해 field-emission scanning electron microscope(FE-SEM, JSM-6700F, JEOL)를 이용하였다. 활물질이나 표면에 형성된 SEI의 화학적 상태를 확인하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, Sigma probe, Thermo) 분석을 진행하였다. 이때 샘플 표면에 흡착된 hydrocarbon (C-H)의 peak 의 binding energy를 285 eV로 기준을 잡아 실험값을 보정해 주었다.

3.3.2. 사이클링 후 전극 분석

사이클이 진행된 후 전극을 분석하기 위해 Ar이 채워진 글러브 박스 내에서 셀을 분해하여 전극을 회수하였다. 전극 표면에 묻어있는 전해질을 제거하기 위해 회수한 전극을 DMC에 약 1 분 간 행궤준 후 vacuum chamber 안에서 1 시간 동안 DMC를 증발시켜 주었다. 세척 과정을 거친 전극을 이용해 다양한 분광학 실험을 진행하였다. 또한, 전극의 단면 형상을 관찰하기 위해 Ar-ion beam polisher(SM-09010, JEOL)을 이용하여 전극을 수직 방향으로 잘라주었다. 잘린 전극의 형상은 FE-SEM 을 통해 관찰하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. 계산 모델

충 방전 용량을 이용하여 두 가지 비가역 용량을 계산하기 위해 임의의 사이클에서의 충 방전 전압곡선을 Figure 8에 나타내었다. 비가역 용량이 전해질 분해와 리튬 트랩 두 가지만 있다고 가정하면, 그림에서 볼 수 있듯이 전해질 분해와 리튬 트랩 용량의 합인 비가역 용량(Q_{irr})은 충전 용량($Q_{lithiation}$)과 방전 용량($Q_{de-lithiation}$)의 차이로 나타난다 (식 8).

$$Q_{irr} = Q_{lithiation} - Q_{de-lithiation} \quad (8)$$

하지만 식 8만으로는 두 가지 비가역 용량을 분리할 수 없다. 구하고자 하는 미지수의 개수가 두 개(전해질 분해 용량 리튬 트랩 용량)이므로, 계산을 위해서는 미지수와 관련된 식이 최소 두 개가 필요하다. 충 방전 전압 곡선을 통해 얻을 수 있는 식은 식 8 하나밖에 없기 때문에, 계산을 위해서는 추가적으로 하나의 관계식을 더 얻어야 한다. 본 연구에서는 이를 위해 두 비가역 반응의 차이점을 이용하였다.

Figure 9에 나타나 있듯이, 두 비가역 반응의 가장 큰 차이는 전극의 충전심도(state of charge, SOC)를 변화시키는지 여부이다. 전해질 분해 반응이 일어날 때에는, 외부 도선으로부터 공급된 전자가 전해질의 환원 반응에 사용된다. 이 과정에서 리튬 이온과 전자가 실리콘 활물질 내로 들어가지 않기 때문에 전해질 분해 반응의 존재 여부와 관계 없이, 전극의 충전 심도는 변화하지 않는다.

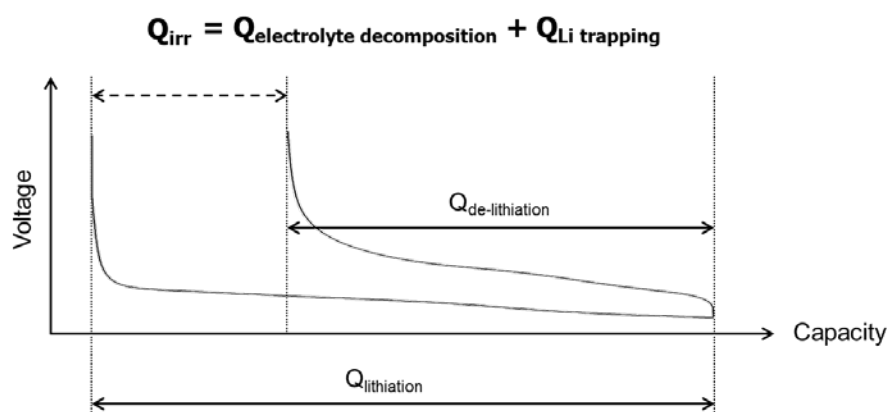
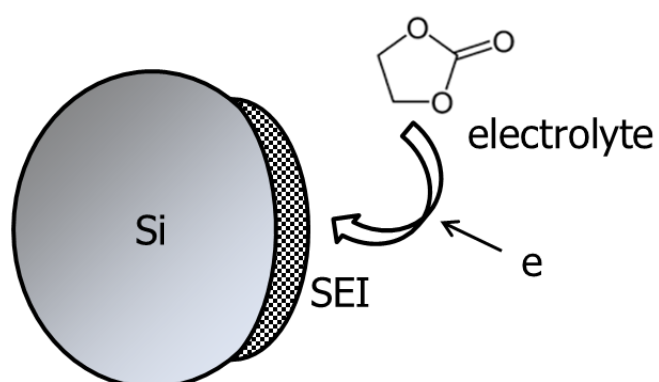


Figure 8. The voltage profile and the irreversible capacity in the voltage profile.

electrolyte decomposition



Li trapping

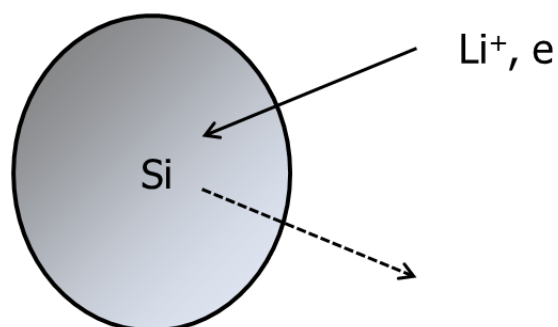


Figure 9. Electrolyte decomposition reaction and Li trapping.

반면에 리튬 트랩은, 충전 과정에서 실리콘 활물질에 삽입된 리튬 이온과 전자가 방전 과정에서 빠져나가지 못 하는 현상을 의미하기 때문에, 리튬 트랩이 많이 일어날 수록 방전 후의 전극의 충전 심도가 깊어지는 결과가 나타나게 된다. 이런 차이를 이용하기 위해 충 방전 전압 곡선을 충전 심도에 따라 다시 나타내었다.

Figure 10은 임의의 사이클에서의 충전 전압 곡선을 충전 심도에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 $Q_{lithiation}$ 은 실선으로 표시한 리튬과 실리콘 간의 alloying 반응에 의해 발현되는 용량 Q_{alloy} 와, 점선으로 나타낸 전해질 분해 반응 용량 $Q_{electrolyte decomposition}$ 의 합이다. 이를 반대로 생각하면 $Q_{electrolyte decomposition}$ 은 $Q_{lithiation}$ 와 Q_{alloy} 의 차이로 구할 수 있다 (식 9).

$$Q_{electrolyte decomposition} = Q_{lithiation} - Q_{alloy} \quad (9)$$

이 때, Figure 10에 표시한 두 개의 삼각형은 각각 충전 전 후의 충전 심도를 의미한다. 앞서 설명하였듯이 전해질 분해 반응은 실리콘 전극의 충전 심도를 변화시키지 않는다. 따라서 충전이 끝난 후의 충전 심도는 리튬 이온과 전자가 실리콘에 삽입되는 alloying 반응량(Q_{alloy}) 만큼만 증가하게 되고, 삼각형은 충전 직전에 비해 $Q_{lithiation}$ 만큼이 아닌, Q_{alloy} 만큼 증가한 위치에 표시된다 (Figure 10).

또한, Figure 11에 나타난 방전 전압 곡선이 시작되는 충전 심도 역시 같은 지점이 된다. 방전 과정에서는 전해질 분해가 거의 일어나지 않기 때문에, 방전 후의 충전 심도는 방전 용량($Q_{de-lithiation}$)만큼 줄어들게 된다 (Figure 11). 이 때 바로 직전 충전 과정에서 alloying 반응에 의해 실리콘에 삽입된 리튬 이온과 전자가 모두 빠져나가게 된다면, $Q_{de-lithiation}$ 은 Q_{alloy} 와 정확히 일치하게 될 것이다. 하지만 이들이 충전량에 비해 덜 빠져나

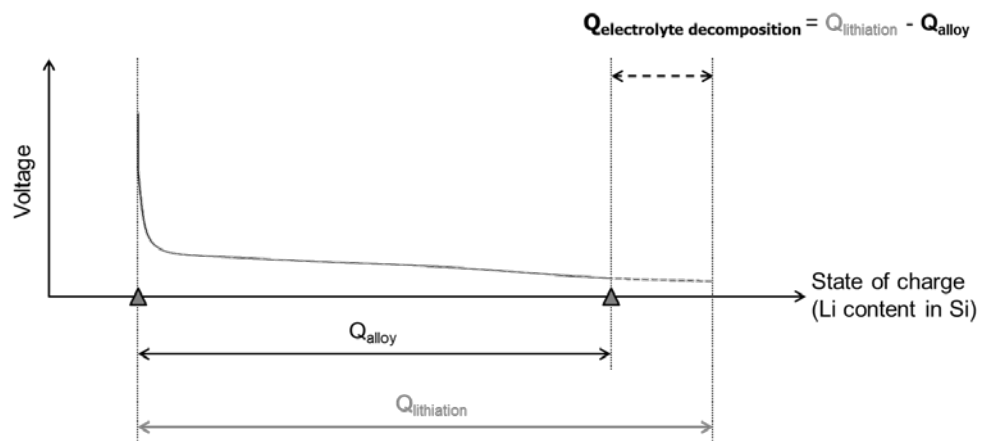


Figure 10. The alloying capacity and the electrolyte decomposition capacity represented in the lithiation profile.

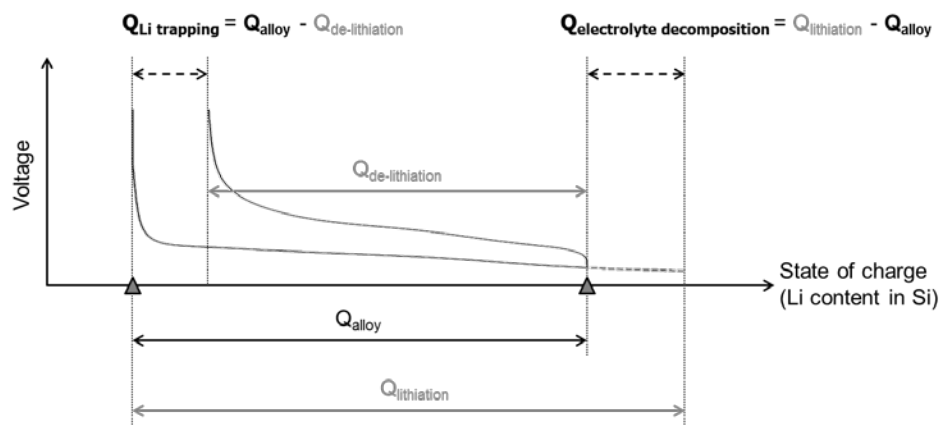


Figure 11. Two irreversible capacities represented in the voltage profile.

가 리튬 트랩이 발생하게 된다면, $Q_{de-lithiation}$ 은 Q_{alloy} 보다 작은 값을 가지게 되고, 그 차이는 리튬 트랩 용량($Q_{Li\ trapping}$)이 된다 (식 10).

$$Q_{Li\ trapping} = Q_{alloy} - Q_{de-lithiation} \quad (10)$$

식 9와 10에서 볼 수 있듯이 두 비가역 반응량을 계산하기 위해서는 alloying 반응에 사용된 용량인 Q_{alloy} 를 알아야 한다. 앞서 서술했듯이, Q_{alloy} 는 충전 전 후의 충전 심도의 변화와 같기 때문에 충전 과정에서 변화하는 전극의 충전 심도 차이를 이용한다면 Q_{alloy} 를 구하는 새로운 관계식을 얻을 수 있다.

만약 매 사이클 충전 말단의 충전 심도 같을 경우, 연속된 두 사이클의 전압 곡선을 이용하여 Q_{alloy} 를 계산하는 것이 가능하다.

Figure 12를 보면, 먼저 가정에 의해 충전 말단의 충전 심도는 매 사이클 동일하게 Q_{SOC}^n 로 둘 수 있다. 또한, n 번째 사이클에서 충전 직전의 충전 심도는 $n-1$ 번째 사이클의 방전이 끝난 직후의 충전 심도와 같다. 이 때, $n-1$ 번째 사이클의 방전 곡선을 통해 n 번째 사이클 충전 전의 충전 심도는 식 11과 같이 나타남을 알 수 있다.

$$SOC\ before\ n^{th}\ lithiation = Q_{SOC}^n - Q_{de-lithiation}^{n-1} \quad (11)$$

따라서 n 번째 사이클에서 충전 전 후의 충전 심도 차이를 빼 주게 되면 Q_{alloy}^n 는 $Q_{de-lithiation}^{n-1}$ 과 같음을 알 수 있다 (식 12).

$$Q_{alloy}^n = Q_{SOC}^n - (Q_{SOC}^n - Q_{de-lithiation}^{n-1}) = Q_{de-lithiation}^{n-1} \quad (12)$$

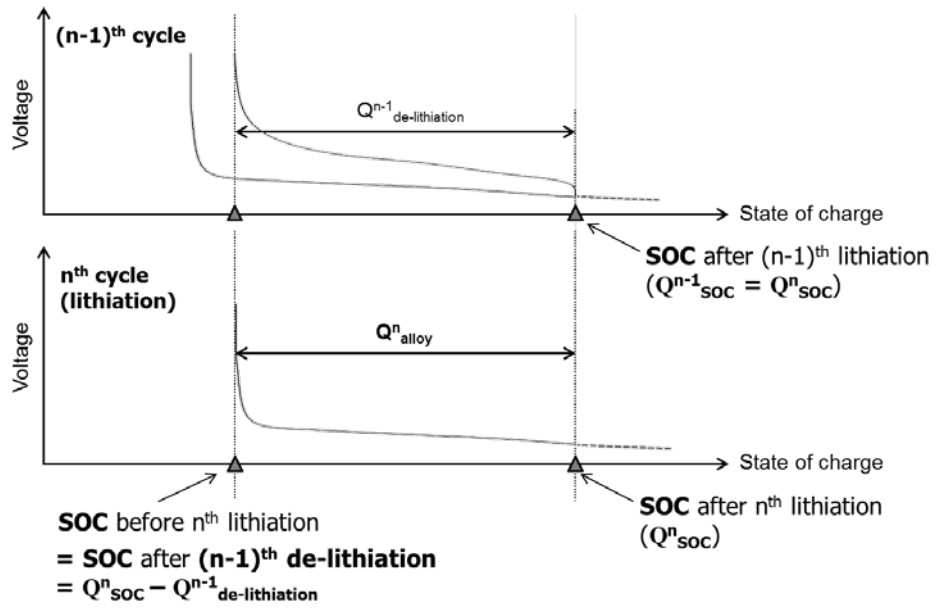


Figure 12. Calculation of Q^n_{alloy} from voltage profiles in two subsequent cycles when the state of charges after the lithiation are the same in every cycle.

하지만 실제 대부분의 경우 사이클이 지남에 따라 충전 말단의 충전 심도가 일정하게 유지되지 않는다. 일반적으로 충 방전 테스트 도중 충전은 Figure 13과 같이 일정한 전압에 도달할 경우 종료되도록 설정해준다. 이 과정에서 측정되는 전압은 전류가 흐르는 조건이므로(closed circuit voltage, CCV) 실제 전극의 열역학적인 전압(thermodynamic voltage)에 전지의 저항과 흘러주는 전류의 곱에 의해 결정되는 전압 강하(polarization)가 합쳐져서 측정된다. 충전 전압 조건을 동일하게 설정해 주더라도, 사이클 별로 전지의 저항에 차이가 발생하면 충전 말단에서 전극의 열역학적인 전압이 변화하게 된다. 전극의 열역학적인 전압은 결국 전극의 충전 심도를 의미하므로, 매 사이클 충전 심도는 전지의 저항에 의해 변화할 수 있다. 이때, 충전이 종료된 직후 휴지 시간을 추가하여 전극을 충분히 안정화 시켜주면, 전류가 흐르지 않는 상태에서 전극의 열역학적인 전압과 매우 유사한 전압(QOCV)을 측정할 수 있으며, QOCV를 통해 매 사이클 저항 변화에 의해 달라지는 전극의 충전 심도를 파악할 수 있다. 하지만 QOCV는 전압 단위를 가지고 있기 때문에, 비가역 용량 계산에 바로 활용할 수 없는 문제가 있다. 계산을 위해서는 충 방전 용량과 같은 용량 단위로 QOCV가 가지고 있는 충전 심도에 대한 정보를 변환하여야 한다.

본 연구에서는 이러한 문제를 극복하기 위해 GITT 실험을 도입하였다. Figure 14a와 같이 GITT 실험을 통해 얻은 profile에서, QOCV를 용량에 따라 plot 하게 되면 용량에 따른 QOCV의 변화를 나타내는 그래프를 얻을 수 있다. Figure 14b에서처럼 매 사이클 충전 직후 얻은 QOCV를 이 그래프에 대입 시키면 충전 직후의 충전 심도(Q_{soc})를 용량 단위로 얻을 수 있다. 이 때, GITT 실험을 수행하는 전극은 이전에 2 사이클 동안의 pre-cycling 과정을 거치게 되는데, 이 과정에서 리튬 트랩이 발생하게 된다.

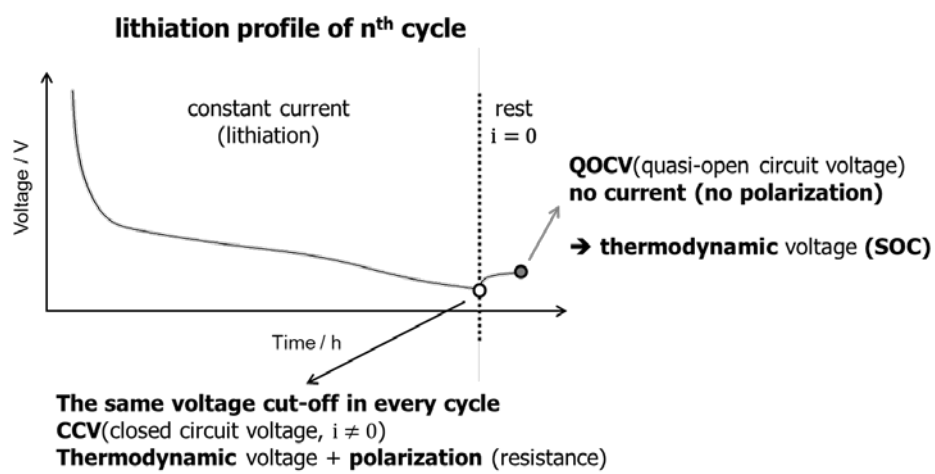


Figure 13. The lithiation profile and two different voltages obtained before and after the rest time.

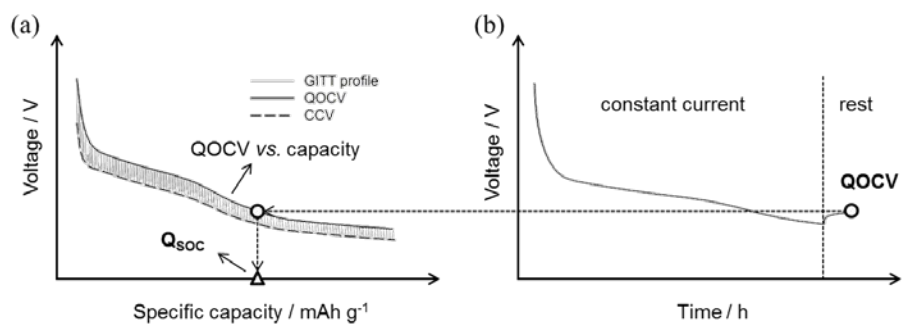


Figure 14. Schematic view of the method to obtain state of charge using GITT profile and QOCV after the lithiation. (a) GITT profile and (b) lithiation profile.

하지만 GITT 실험에서 얻은 그래프는 충전 심도가 아닌 용량에 따른 QOCV 변화를 보여주기 때문에, 계산한 Q_{soc} 에는 누적된 리튬 트랩량이 반영되지 않고, 마치 pre-cycling 과정 중에 누적된 리튬 트랩량이 하나도 없는 것처럼 나타난다. 실제 충전 심도를 Q_{soc}^0 , GITT 실험을 수행한 전극이 2 사이클의 pre-cycling 동안 누적된 리튬 트랩량을 $\sum_1^2 Q_{Li\ trapping}$ 이라고 한다면 얻어진 Q_{soc} 는 식 13과 같다.

$$Q_{soc} = Q_{soc}^0 - \sum_1^2 Q_{Li\ trapping} \quad (13)$$

따라서 GITT profile을 도입하더라도 실제 충전 말단에서의 정확한 충전 심도를 얻는 것은 불가능하다. 하지만 본 연구에서는 Q_{soc} 의 절대값 대신, 연속된 두 사이클의 Q_{soc} 간의 차이를 이용하여 이 문제를 해결하였다 (식 14, 15).

$$Q_{soc}^n - Q_{soc}^{n-1} = (Q_{soc}^{0,n} - \sum_1^2 Q_{Li\ trapping}) - (Q_{soc}^{0,n-1} - \sum_1^2 Q_{Li\ trapping}) \quad (14)$$

$$Q_{soc}^n - Q_{soc}^{n-1} = Q_{soc}^{0,n} - Q_{soc}^{0,n-1} \quad (15)$$

식 14, 15에서 볼 수 있듯이 서로 다른 사이클의 Q_{soc} 차이는 GITT를 수행한 전극에서 pre-cycling 동안 누적된 리튬 트랩량과 상관 없이 실제 충전 심도의 차이를 나타내기 때문에, 계산 과정에서 이에 의한 문제가 발생하지 않는다.

Q_{soc} 의 차이를 이용하여 Q_{alloy} 를 구하기 위해 다시 연속한 두 사이클의 전압 곡선을 이용하였다 (Figure 15). n 번째 사이클의 alloying 반응 용량

(Q_{alloy}^n)을 구하기 위해서는 n 번째 사이클 충전 전 후의 충전 심도 차이를 알아야 한다. 이 때, n 번째 사이클 충전 후의 충전 심도(Q_{SOC}^n)는 GITT와 QOCV를 이용하여 알 수 있으며, 계산을 위해 n 사이클 충전 직전의 충전 심도를 추가적으로 알아내야 한다. 이 값은 이전 사이클 ($n-1$ 사이클)까지 누적된 리튬 트랩량을 의미하며, $n-1$ 번째 사이클 방전 직후의 충전 심도와 동일하다. 또한 이 값은 $n-1$ 번째 사이클 충전 직후의 충전 심도(Q_{SOC}^{n-1})에서 $n-1$ 번째 사이클의 방전 용량 ($Q_{\text{de-lithiation}}^{n-1}$)을 뺀 값이므로 $n-1$ 번째 사이클의 전압 곡선을 통해 구할 수 있다. 따라서 n 사이클 충전 직전의 충전 심도는 식 16과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{SOC before the } n^{\text{th}} \text{ lithiation} = Q_{\text{SOC}}^{n-1} - Q_{\text{de-lithiation}}^{n-1} \quad (16)$$

이를 이용해 n 번째 사이클 충전 전 후의 충전 심도를 빼주면, Q_{alloy}^n 는 식 17과 같이 나타난다.

$$Q_{\text{alloy}}^n = Q_{\text{SOC}}^n - (Q_{\text{SOC}}^n - Q_{\text{de-lithiation}}^{n-1}) \quad (17)$$

식 17을 식 9, 10에 대입하면 $Q_{\text{electrolyte decomposition}}^n$ 와 $Q_{\text{Li trapping}}^n$ 을 구할 수 있다 (식 18, 19).

$$Q_{\text{electrolyte decomposition}}^n = Q_{\text{lithiation}}^n - Q_{\text{de-lithiation}}^{n-1} + (Q_{\text{SOC}}^{n-1} - Q_{\text{SOC}}^n) \quad (18)$$

$$Q_{\text{Li trapping}}^n = Q_{\text{de-lithiation}}^{n-1} - Q_{\text{de-lithiation}}^n - (Q_{\text{SOC}}^{n-1} - Q_{\text{SOC}}^n) \quad (19)$$

식 18, 19를 이용하면 매 사이클마다 전해질 분해 반응과 리튬 트랩

반응의 크기를 정량적으로 비교할 수 있다. 지금까지 서술한, 연속된 두 사이클의 전압 곡선을 이용해 전해질 분해 용량과 리튬 트랩 용량을 분리하는 계산 모델의 계산 방법에 대한 원리를 Figure 16에 도시하였다.

이 때, 계산 모델을 적용하기 위해서는 다음과 같은 세 가지 조건이 성립하여야 한다.

1) 전해질 분해 반응은 모두 충전(lithiation) 과정에서 일어난다. 방전 과정에 전해질 분해가 발생할 경우, 전자가 외부 도선이 아닌 활물질에서 제공되기 때문에 활물질의 자가방전(self-discharge)이 발생하여 방전 용량($Q_{\text{de-lithiation}}$)이 감소하게 된다. 식 19에 따라, 방전 용량의 감소는 리튬 트랩 용량을 증가시키기 때문에 방전 과정에서 일어나는 전해질 분해 반응으로 인한 self-discharge는 리튬 트랩으로 계산되어 계산 모델의 정확도를 떨어뜨리게 된다.

2) 충전 과정 도중 입자의 isolation이 없어 QOCV를 통한 SOC 측정이 가능해야 한다. 충전 과정에서 입자의 isolation이 일어나 휴지 시간 동안 전극이 충분히 안정화되지 못 하고 전극 내의 리튬 이온 농도 분포에 의한 polarization이 발생하게 된다면, QOCV를 통해 전극의 열역학적 인 전위를 정확히 추정할 수 없기 때문에 SOC 측정이 부정확해지는 문제가 발생한다.

3) QOCV를 이용하여 SOC를 측정하기 위해 QOCV와 SOC가 일대일 대응 관계를 가져야 한다. 평탄한 전압 곡선을 가져 SOC가 변하더라도 QOCV가 변하지 않는 전극물질의 경우 QOCV를 통해 SOC를 측정하는 것이 불가능하다.

이러한 조건들이 성립하지 않을 경우 계산에 심각한 오차가 발생할 수 있기 때문에, 계산 모델을 적용하기 앞서, 이러한 세 가지 조건들이 실제 실리콘 전극에서 충분히 만족되는지 검토하여야 한다.

먼저 방전 과정 도중 self-discharge가 얼마나 일어나는지 확인해보기 위한 실험을 진행하였다. 방전 과정에서 일어나는 self-discharge의 양을 직접 확인하기는 어렵기 때문에, 이를 간접적으로 확인하기 위해 충전 말단에서 휴지 시간을 주었을 때, self-discharge가 얼마나 발생하는지 측정하였다. 이를 위해 bulk-Si과 nano-Si 전극을 pre-cycling해준 후 첫 번째 사이클에서 비가역 용량을 측정하였다. 본 연구에서 설정해준 총 방전 조건에서 방전이 보통 5시간 동안 진행되었기 때문에 충전 말단에서 5시간의 추가적인 휴지 시간을 인가하였을 때 비가역 용량의 증가량을 통해 self-discharge의 양을 확인하였다. 실험에는 FEC-added electrolyte를 이용하였다. Figure 17을 통해 두 전극 모두 5 시간의 휴지 시간 동안 비가역 용량이 증가한 것을 알 수 있다. 하지만 그 증가량이 각각 기존 비가역 용량의 2 ~ 3 % 이내로 매우 적기 때문에 방전 과정 동안 일어나는 self-discharge는 비가역 용량 계산 값에 심각한 오차를 발생시키지 않는 수준이라 판단된다. 하지만 본 실험에서 확인한 방법으로는 실제 방전 과정에서 일어나는 self-discharge의 양을 정확히 알 수는 없기 때문에 실제 어느 정도의 오차가 발생하는지는 알기 어렵다.

충전 과정에서 발생하는 입자의 isolation 문제는 실리콘 전극의 경우 큰 문제를 야기하지 않을 것으로 판단된다. 실리콘은 충전 과정에서 부피가 늘어나기 때문에 입자간의 전기적 접촉이 점차 강화되므로, 충전 말단에서 입자의 isolation이 거의 일어나지 않을 것으로 보인다.

마지막으로 실리콘은 첫 사이클 충전 이후 총 방전 과정에서 비정질 상

태로 존재하기 때문에 전압 곡선이 기울기를 가지게 되므로 QOCV를 통한 SOC 측정이 가능하다. 이 때, 0.05 V (vs. Li/Li⁺) 이하의 전압까지 충전하게 되면 결정질 Li₁₅Si₄ 상이 생성되어 평탄한 전압 곡선이 나타나므로 이 경우에는 모델을 적용하기 어렵다.

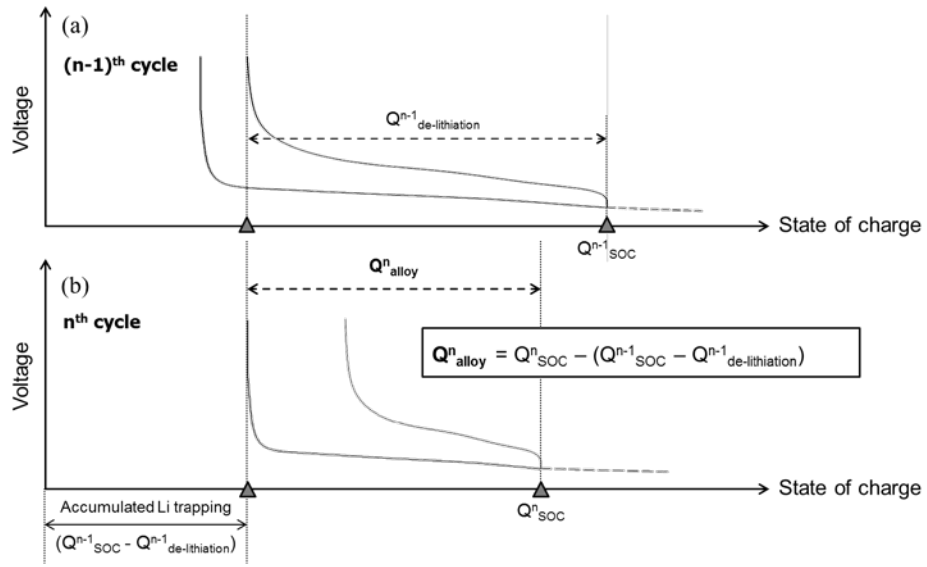


Figure 15. Calculation of Q_{alloy} from the voltage profiles and Q_{SOC} in consecutive two cycles.

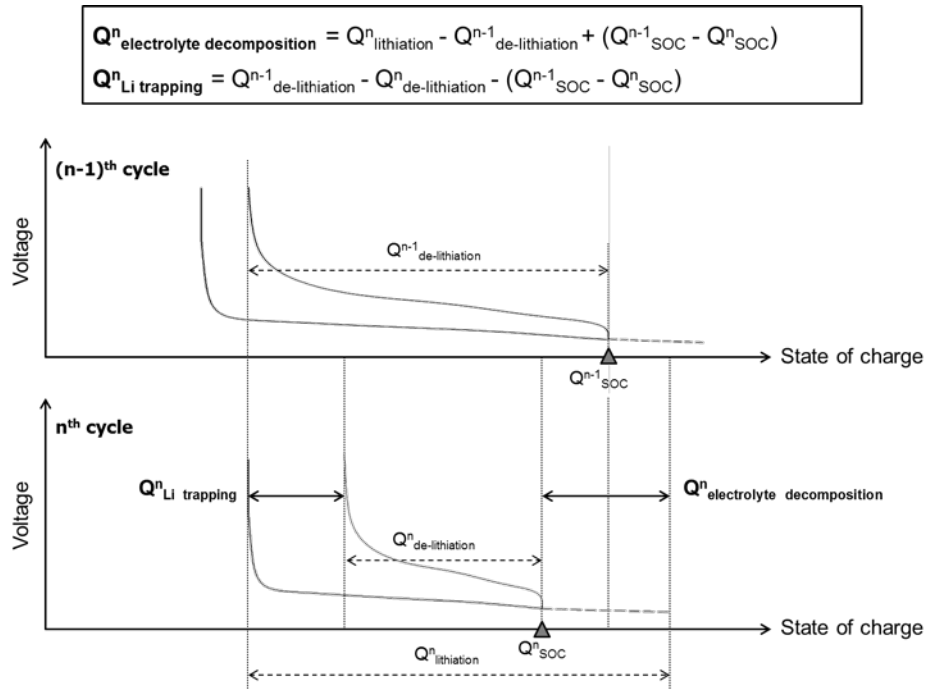


Figure 16. Schematic view of the calculation model.

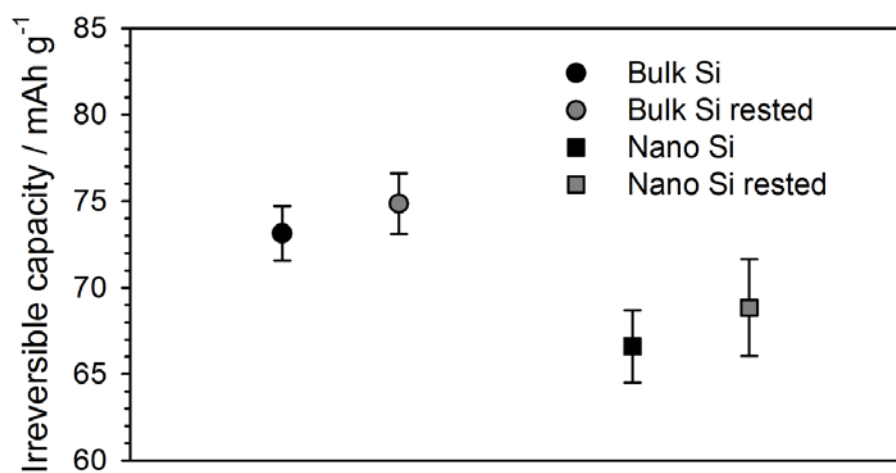


Figure 17. The irreversible capacities of the Si electrodes with and without additional 5 h rest period between the lithiation and de-lithiation step.

4.2. 활물질의 입자 특성의 영향

앞서 고안한 계산 모델을 기존의 분석 방법과 함께 적용하여 실제 실리콘 전극에서 발생하는 비가역 용량을 분리하고, 비가역 반응 메커니즘을 분석하였다. 먼저, 활물질의 입자 특성이 전극의 퇴화에 미치는 영향을 알아보기 위해 입자 크기가 다른 실리콘 분말 전극을 비교 분석하였다. 실리콘 입자는 충 방전 과정에서 겪는 부피 변화에 의해 지속적으로 기계적인 스트레스를 받게 된다. 이 때, 활물질의 크기에 따라 crack 생성이나, 입자 분쇄와 같은 입자의 기계적 손상 정도가 다르다고 알려져 있다 [88]. 따라서 입자 손상으로 인한 표면 노출, 활물질의 전기적 단락 등의 거동이 달라지기 때문에 비가역 반응의 양상 역시 상이할 것으로 예상된다. 이러한 차이를 자세히 분석하기 위해 본 연구에서는 입자 지름이 수 마이크로 미터에 이르는 bulk-sized Si(bulk-Si)과 입자 지름이 100 nm 정도인 nano-sized Si(nano-Si)을 활물질로 사용하여 각각의 전극에서 나타나는 비가역 반응의 특성을 비교 분석하였다. 이 때, 두 전극에서 입자 특성이 미치는 영향만을 자세히 비교하기 위해서는 전해질과 활물질간 계면 특성에 의해 발생하는 영향을 최소화시켜야 한다. 이를 위해 실리콘 기반 전극에 효과적인 첨가제로 알려진 FEC가 포함된 FEC-added electrolyte(1.3 M LiPF₆ in EC : FEC : DEC = 5 : 25 : 70, Table 1)를 실험에 사용하였다.

Figure 18에 두 전극의 사이클에 따른 방전 용량과 쿨롱 효율을 나타내었다. 그림을 통해 입자 크기가 큰 bulk-Si에서 가역 용량의 감소가 훨씬 빠르게 진행되는 것을 알 수 있으며, 특히 쿨롱 효율이 nano-Si에 비해 상대적으로 낮은 것을 볼 때 비가역 반응이 더 많이 일어나고 있다는 것을 알 수 있다. Bulk-Si 에서 비가역 반응이 훨씬 활발히 일어나는 원인을 이

해하기 위해, 충 방전용량, 쿨롱 효율과 함께, 계산 모델을 이용해 구한 사이클에 따른 두 가지 비가역 반응량을 Figure 19에 나타내었다. Figure 19a를 보면 두 가지 특이한 현상을 확인할 수 있다. 먼저, 전극의 용량 변화를 보면 초반에 급격히 감소하다가 10 사이클 이후 감소 속도가 완화되는 것을 볼 수 있다. 또한, 용량이 급격히 퇴화하는 초반 10 사이클 동안 쿨롱 효율의 급격한 강하와 상승 거동이 관찰된다. 쿨롱 효율의 이런 특이한 거동은 “hump behavior”라고 일컬어지며, 실리콘계 전극이 퇴화하는 과정에서 발견된다 [13]. 용량 퇴화가 극심한 순간, 동시에 발생하는 쿨롱 효율의 hump behavior는 다량의 비가역 반응이 용량을 퇴화시키는 직접적 원인으로 작용하고 있다는 것을 암시한다. 이를 확인하기 위해 사이클에 따른 비가역 반응량을 분석하였다.

Figure 19b는 bulk-Si에서 사이클에 따라 발생하는 전해질 분해와 리튬 트랩 용량을 보여준다. 먼저, 전해질 분해의 경우 초반 5 사이클 이전에 빠르게 감소하여 그 이후에는 거의 무시할 수 있을 정도로 적은 비율을 차지한다. 초반 사이클에 전해질 분해가 상대적으로 많이 발생하는 이유는 pre-cycling 과정 중에 생성된 SEI 층이 실리콘 표면을 완벽하게 passivation 시키지 못 해, 실리콘과 전해질 계면에서 전자 전달 반응이 가능했기 때문으로 보인다. 하지만 초반 몇 사이클 동안 지속적인 전해질 분해 반응이 일어나면서 추가적으로 덮인 SEI 층이 실리콘 표면을 충분히 passivation 시키면서, 이후 사이클에서의 전해질 분해 반응이 억제되는 것으로 보인다. 리튬 트랩의 경우 상당히 특이한 거동을 나타내는데, 초반 5 사이클 동안 리튬 트랩량이 빠르게 증가하고, 그 이후에는 다시 감소하는 경향을 보인다. 이 과정에서 리튬 트랩의 증가와 감소에 맞추어 쿨롱 효율이 같이 변화하는 모습을 확인할 수 있다. 리튬 트랩이 증가하는 5 사이클 동안 쿨롱 효율은 빠르게 감소하지만, 리튬 트랩이 줄어드는

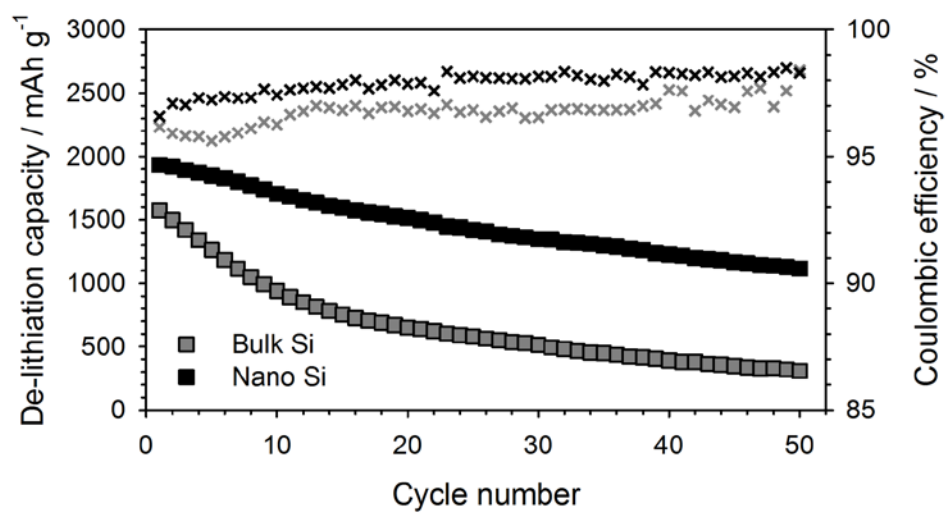


Figure 18. De-lithiation capacities(square) and the Coulombic efficiencies(cross) of bulk-Si and nano-Si.

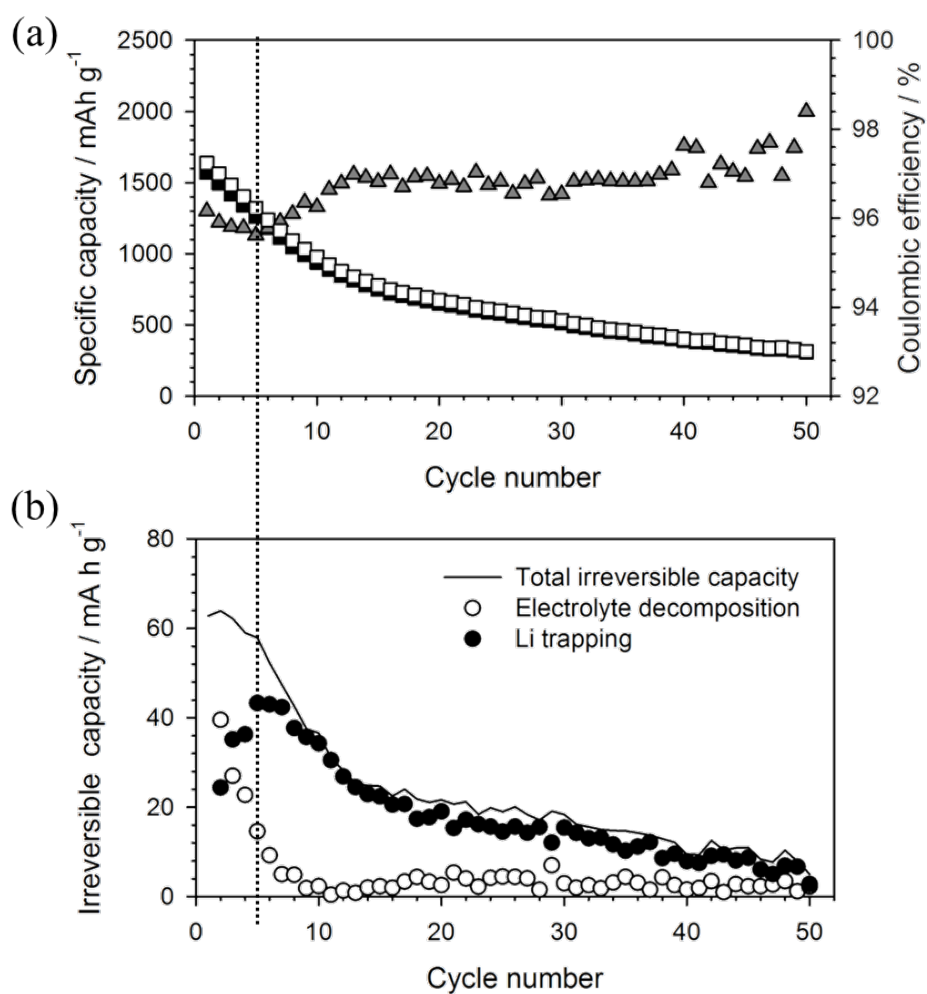


Figure 19. (a) Specific capacity and the Coulombic efficiency of bulk-Si. (b) Two irreversible capacities emerged on bulk-Si.

이후 사이클에서 다시 쿨롱 효율은 증가한다. 특히 쿨롱 효율이 95.6 %로 최솟값을 나타내는 5 번째 사이클에서 리튬 트랩은 43.3 mA h g^{-1} 로 최댓값을 나타낸다 (Figure 19의 점선). 또한 이 구간에서 초반 몇 사이클을 제외하면 리튬 트랩이 비가역 반응 용량의 대부분을 차지한다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 리튬 트랩 현상이 bulk-Si에서 나타나는 쿨롱 효율의 hump behavior의 주요한 원인이었다는 것을 암시한다.

따라서 bulk-Si 전극의 비가역 반응 메커니즘을 이해하기 위해서는, 초반 사이클에서 다량의 리튬 트랩이 발생하는 이유를 확인해야 한다. 실리콘 분말 전극에서 리튬 트랩 현상은 전극 내 입자간 접촉이 약화됨에 따라 집전체에서 실리콘 입자로 이어지는 전자 전달 경로가 차단되어 발생한다고 알려져 있다 [12]. Figure 20의 FE-SEM 사진을 살펴 보면 50 사이클 이후 bulk-Si 전극 내 활물질 표면의 많은 부분에서 crack이 생성되거나 입자가 산산조각 나 있는 것을 확인할 수 있다(Figure 20 화살표). 이처럼 입자가 깨지게 되면, 깨진 단면으로는 전자 이동이 불가능해지기 때문에, 전극의 전자 전달 저항이 증가한다. 특히 반복된 crack 생성으로, 활물질이 산산조각 나게 되면, 떨어져 나간 활물질은 전기적으로 고립된 dead particle 이 되어 전기적 단락이 일어날 수 있다. 실리콘의 부피가 늘어나는 충전 과정에서는 입자간 접촉이 강해지기 때문에 큰 문제가 발생하지 않지만, 부피가 줄어드는 방전 과정에서는 입자간 접촉이 약해지면서 전자 전달 저항이 크게 증가하게 된다. 이 때문에 충전 과정에서 실리콘에 삽입된 리튬 이온과 전자가 방전 과정에서 빠져 나오지 못 하는 리튬 트랩 현상이 일어난다. 방전 과정에서 리튬 트랩이 일어나면, 실리콘 내에 리튬이 이미 차 있기 때문에 다음 사이클 충전 과정에서 실리콘 내로 삽입될 수 있는 리튬의 양이 제한되므로 실리콘 전극이 발현할 수 있는 가역 용량이 줄어들게 된다. 그 결과 리튬 트랩이 많이 발생하는 초반 사이

클에서 bulk-Si의 용량이 빠르게 감소한 것으로 보인다.

Figure 19을 보면 다량의 리튬 트랩이 일어난 이후, 다시 그 발생량이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이는 리튬 트랩에 의한 급격한 가역 용량 감소 때문이다. 앞서 설명했듯이 리튬 트랩은 실리콘의 큰 부피 변화로 인해 활물질이 깨지면서, 전극 내의 전자 전달 저항이 증가하기 때문에 발생한다. 이 때 실리콘의 부피 변화는 실리콘 내부에 삽입/탈리되는 리튬의 양에 영향을 받기 때문에 가역 용량에 비례하게 된다. 따라서 가역 용량이 큰 상황에서는 실리콘의 부피 변화가 크게 나타나지만, 가역 용량이 작아지게 되면 실리콘의 부피 변화 역시 작아진다. 그러므로 리튬 트랩에 의해 용량이 급격히 감소하게 되면 활물질의 부피 변화가 작아지고, 이후 사이클에서 발생하는 리튬 트랩이 억제되는 것이다. Figure 19을 보면 초반 10 사이클 동안에 발생한 매우 많은 양의 리튬 트랩으로 인해, 10 번째 사이클에서 이미 방전 용량이 940 mA h g^{-1} 로 첫 사이클(1574 mA h g^{-1})에 비해 60 % 이하로 줄어들었다는 것을 알 수 있다. 이를 통해 부피 변화로 인해 전극에 가해지는 기계적 스트레스 역시 상당히 감소하게 되었다는 것을 알 수 있다. 그 결과 10 번째 사이클 이후 리튬 트랩이 초반에 비해 확연히 줄어들어 20 mA h g^{-1} 이하 수준으로 유지된다 (Figure 19b). 또한 비가역 용량의 대부분을 차지하였던 리튬 트랩이 줄어들게 되었기 때문에 쿨롱 효율이 점차 상승하여, 10 번째 사이클 이후 쿨롱 효율이 97 % 이상의 값을 계속 유지하는 것을 알 수 있으며, 용량 퇴화 속도가 이전에 비해 확연히 줄어드는 것을 확인할 수 있다 (Figure 19a).

사이클에 따른 리튬 트랩 발생과 전극 용량의 퇴화간의 관계를 Figure 21에 정리하여 나타내었다. 초반 사이클에서 큰 부피 변화로 인해 활물질 표면에 crack이 생성되고, 이것이 누적되어 입자가 깨지면서 점차 전극 내 입자간 접촉이 약화된다. 그 결과 리튬 트랩은 5 번째 사이클까지 점차

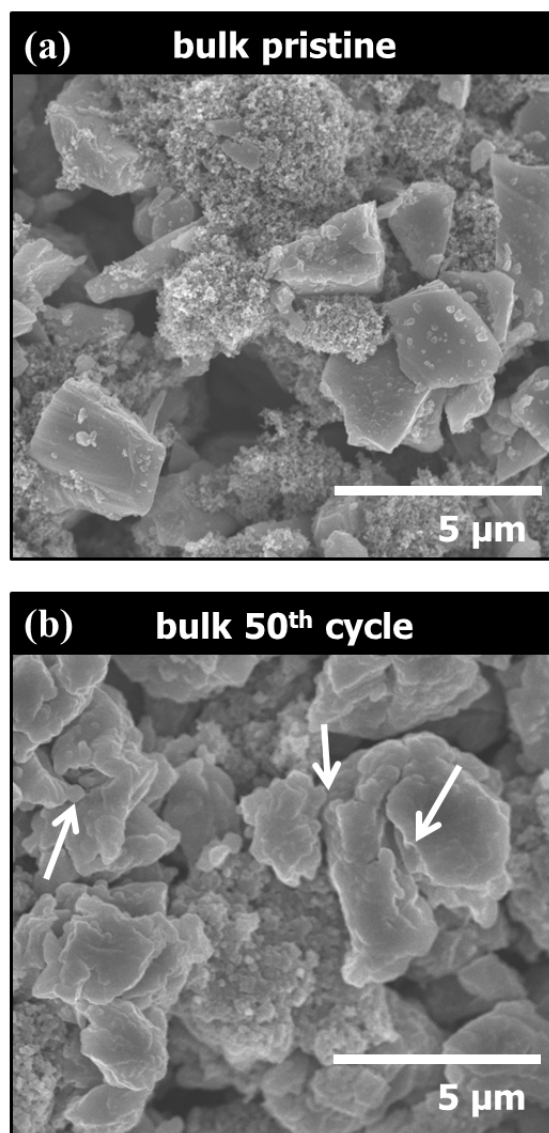


Figure 20. FE-SEM images of bulk-Si electrode (a) before and (b) after cycling.

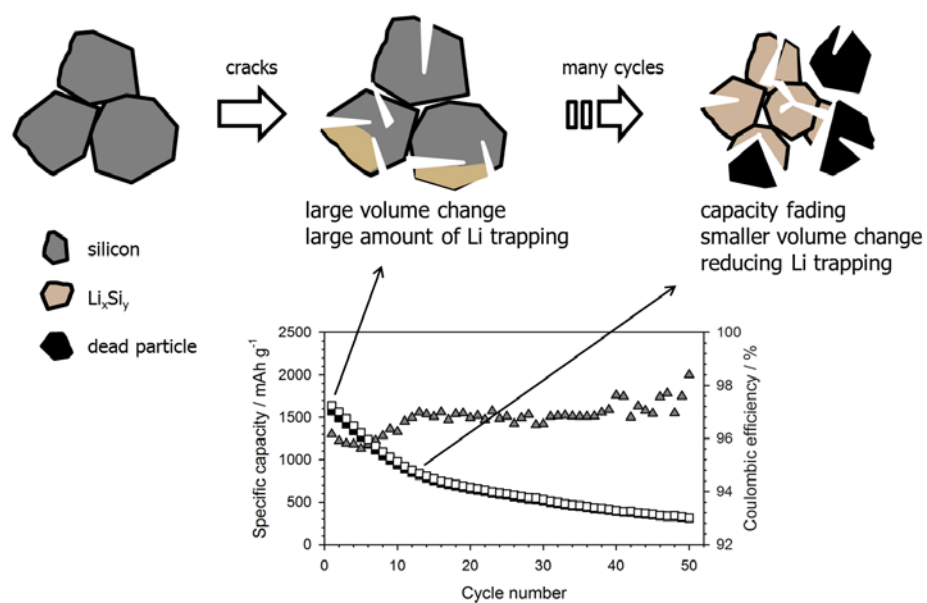


Figure 21. The change of Li trapping behavior in bulk-Si electrode.

늘어나는 경향을 나타낸다. 하지만 리튬 트랩에 의해 가역 용량이 줄어들게 되면, 활물질에 가해지는 기계적 스트레스의 크기도 줄어들게 된다. 따라서 활물질의 손상이 억제되고, 전극 내 전기적 단락이 생성되는 속도 역시 줄어들게 되면서 리튬 트랩이 다시 감소하는 것이다.

Figure 22a를 보면, nano-Si 전극은 bulk-Si에 비해 상대적으로 우수한 사이클 성능을 나타낸다. 용량의 급격한 퇴화가 나타나지 않으며, 그 결과 50 사이클 이후 가역 용량이 1116 mA h g^{-1} 로, bulk-Si(309 mA h g^{-1})에 비해 훨씬 높게 유지된다. 또한 쿨롱 효율 역시 급격한 감소 없이 초반 사이클부터 완만하게 증가하여 98 % 이상의 높은 값을 유지한다. 두 전극의 사이클 특성 차이는 서로 다른 비가역 반응 거동에서 비롯된 것으로 보인다. Figure 22b에 nano-Si 전극에서 발생한 두 가지 비가역 반응 용량을 계산 모델을 통해 분리하여 나타내었다. 그림을 보면, 비가역 반응의 사이클에 따른 변화가 bulk-Si과 비교해 상당히 다른 것을 알 수 있다. 가장 먼저 눈에 띄는 것은 상당히 줄어든 리튬 트랩 용량이다. Nano-Si에서 리튬 트랩량은 bulk-Si에서 관찰되었던 급격한 증가 현상 없이 50 번째 사이클까지 20 mA h g^{-1} 이하의 낮은 값을 유지한다. Nano-Si 전극에서는 상대적으로 적게 발생한 리튬 트랩으로 인해, 쿨롱 효율이 높게 나타나고, 용량 퇴화 역시 빠르지 않았던 것으로 보인다.

Nano-Si 전극에서 리튬 트랩이 적은 이유를 확인하기 위해 FE-SEM을 이용해 전극 형상 분석을 진행하였다. Figure 23를 보면 bulk-Si과 달리 nano-Si에서는 50 사이클이 지난 후에도 활물질에 crack이 생성되거나 입자가 분쇄되는 현상이 관찰되지 않는다. 활물질 자체의 손상이 거의 없었기 때문에 crack 생성이나 입자 분쇄로 인한 전기적 단락이 많이 발생하지 않았을 것으로 추정된다. 따라서 nano-Si 전극에서 발생하는 리튬 트랩은 활물질 손상이 아닌, 전극의 수직 방향 부피 변화로 인해 발생하는 것

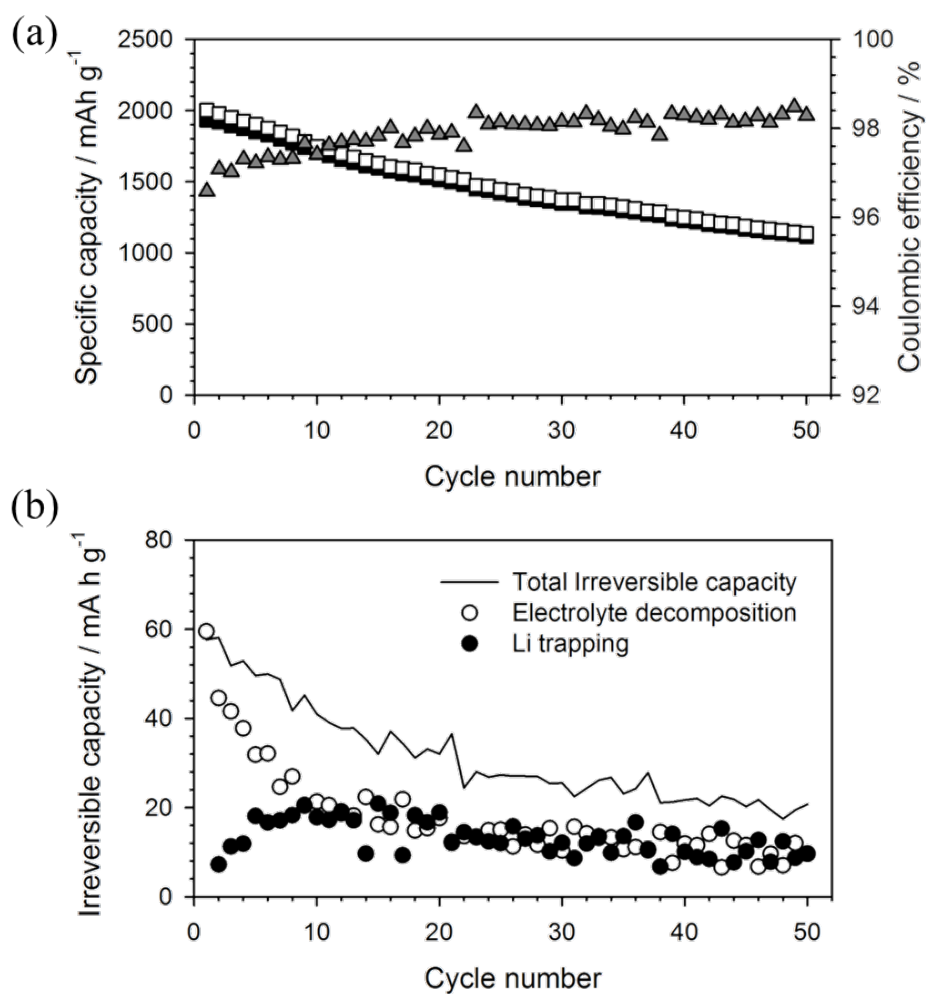


Figure 22. (a) Specific capacity and the Coulombic efficiency of nano-Si.
(b) Two irreversible capacities emerged on nano-Si.

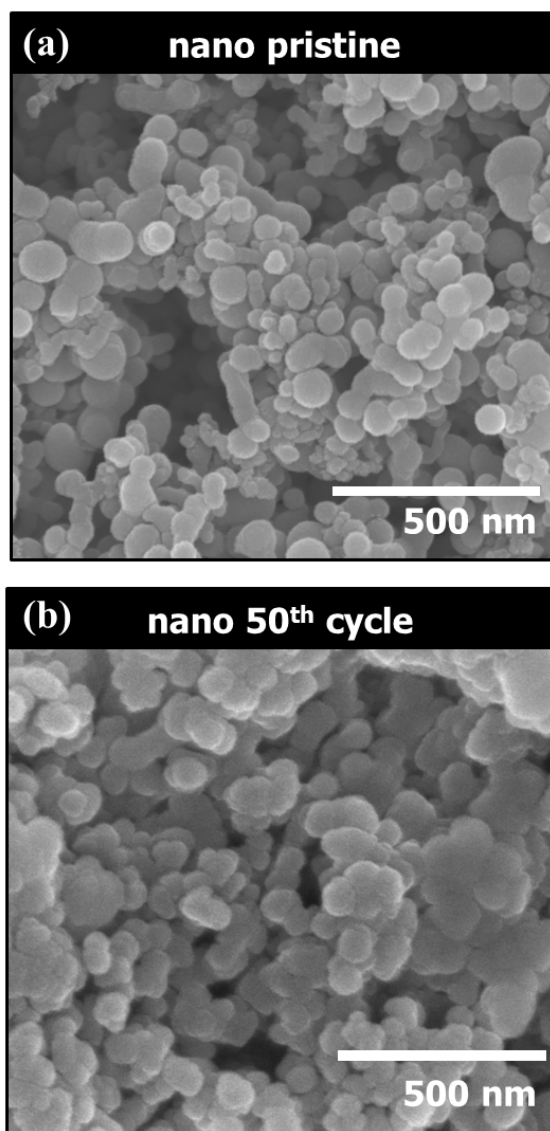


Figure 23. FE-SEM images of nano-Si electrode (a) before and (b) after the cycling.

으로 판단된다. Figure 24과 같이 지속적인 부피 변화로 인해 전극이 수직 방향으로 팽창 수축을 반복하게 되면, 입자간 접촉이 약화된다. 그 결과 부피가 수축하는 방전 과정에서 전극 내 전자 전달 저항이 증가하여 리튬 트랩이 발생하는 것이다. 하지만 nano-Si 전극에서 리튬 트랩이 bulk-Si에 비해 상당히 줄어드는 것으로 볼 때, 이로 인한 전자 전달 저항 증가는 활물질 손상에 의한 것보다 미미한 것으로 추측된다.

그렇다면, nano-Si 전극에서는 부피 변화에 의한 활물질 입자의 손상이 거의 일어나지 않았던 이유를 확인해 볼 필요가 있다. 기존 연구에 따르면 부피 변화에 의해 입자 표면에 crack이 생성되는 현상은 에너지의 안정화 측면에서 설명할 수 있다 [88]. 실리콘 입자의 부피가 팽창하는 동안 기계적인 스트레스가 발생하여 입자의 strain energy가 증가한다. 이 때, 표면에 crack이 생성될 경우 기계적인 스트레스가 완화되면서 에너지가 안정화 된다. 하지만 동시에 crack이 발생한 부분에서 새로운 표면이 만들어지기 때문에 표면 에너지(surface energy)가 추가적으로 발생한다. 이 과정을 쉽게 이해하기 위해 2 차원 평면에서 원형의 입자가 팽창하고, 길이 a_0 인 crack이 생성되는 상황을 Figure 25에 도시하였다. 앞서 설명했듯이 입자 팽창 시 발생한 strain energy는 crack이 생성되면서 안정화된다. 부피 팽창에 의해 strain energy가 증가한 상태에서 길이 a_0 인 crack이 하나 생성될 때마다 안정화되는 에너지를 J-intergral(energy release per facture, J_m)이라고 표현한다. 이 때 길이 a_0 의 crack에 의해 새롭게 생성된 표면의 길이(2 차원 이므로 면적이 아닌 길이로 표현됨)는 $2a_0$ 가 되고, 표면 장력(surface tension)이 σ_γ 라면, $2\sigma_\gamma a_0$ 만큼의 표면 에너지 증가가 발생한다. 따라서 crack 생성에 의해 안정화되는 에너지 J_m 이 표면 에너지 증가량인 $2\sigma_\gamma a_0$ 보다 클 때 crack 생성에 의해 에너지가 안정화될 수 있다. J_m 은 입자의 크기에 따라서 달라지게 되는데, 입자 크기가 작아질수록 기계적

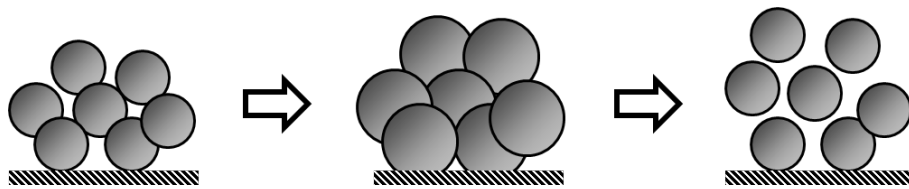


Figure 24. The particle contact weakening process during lithiation/delithiation.

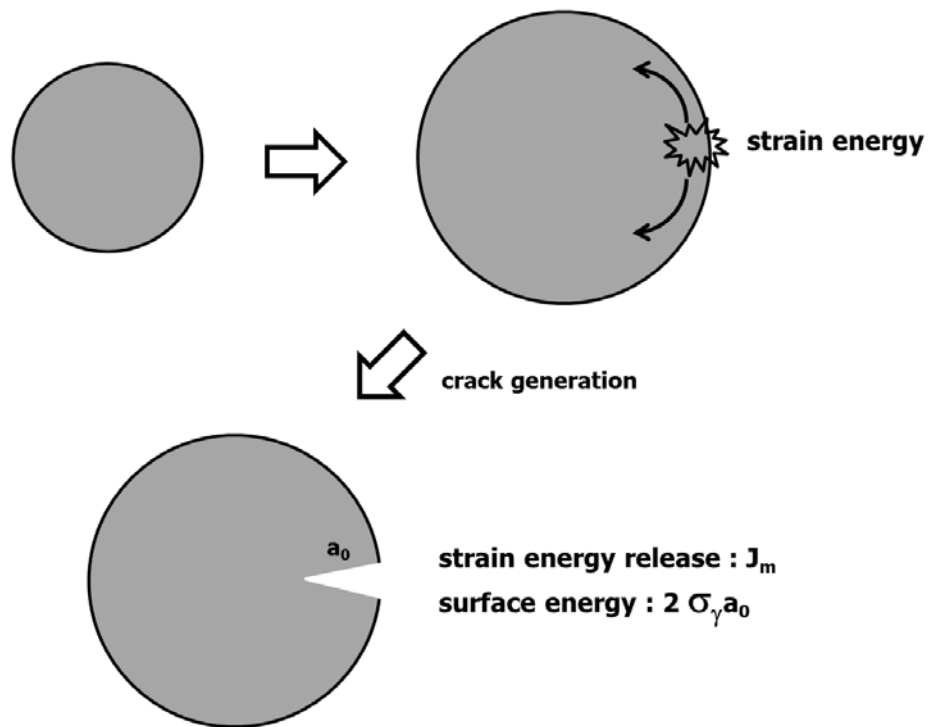


Figure 25. The energy change during the formation of a crack having length of a_0 in a 2-D circular particle.

스트레스를 완화시킬 수 있는 부피가 작아지기 때문에 strain energy의 안정화 정도가 작아지게 된다 [88]. 그 결과 입자가 점점 작아질수록 crack 생성에 의한 에너지 안정화 정도가 점점 줄어들게 되고, 특정 크기 이하에서는 crack 생성시 안정화되는 strain energy보다 표면 에너지 증가가 더 크기 때문에 crack 생성이 제한된다 [88, 89]. 구형 입자의 경우 지름이 약 150 nm 이하가 되면 부피 변화에 의해 crack이 생성되지 않는다는 연구 결과가 보고되었다 [88]. 본 연구에서 사용한 nano-Si 역시 평균 지름이 100 nm 정도인 작은 입자였기 때문에 부피 변화에 의한 crack 생성이 억제되고, 활물질의 분쇄가 일어나지 않았던 것으로 보인다.

앞서 설명한 것처럼 nano-Si은 작은 입자 크기 때문에 활물질의 기계적인 손상이 억제되지만 큰 비표면적을 가지고 있기 때문에 많은 양의 전해질 분해 반응을 일으킬 수 있다. Figure 22b를 보면 초반 10 사이클에서 전해질 분해 반응이 bulk-Si에 비해 상당히 많아진 것을 확인할 수 있다. 이는 큰 비표면적으로 인해 활물질과 전해질이 맞닿는 면적이 넓어, 전해질 분해 반응이 더 활발히 진행될 수 있었기 때문이다. 뿐만 아니라, 초반 사이클 이후 전해질 분해가 거의 발생하지 않는 bulk-Si에 비해, nano-Si에서는 10 번째 사이클 이후에도 10 mA h g^{-1} 이상의 전해질 분해 반응이 지속적으로 발생하는 것을 알 수 있다. Nano-Si 전극은 급격한 퇴화 과정을 겪지 않기 때문에 50 번째 사이클에도 1000 mA h g^{-1} 이상의 가역 용량이 발현되고, 그 결과 상당한 부피 변화가 지속된다. 이로 인해 발생한 기계적인 스트레스에 의해 실리콘 표면에 형성된 SEI 층이 파괴되어 실리콘 표면이 다시 드러나고, 새롭게 드러난 실리콘 표면에서 추가적인 전해질 분해 반응이 일어났던 것으로 보인다. 이 부분에 대해서는 다음 장에서 자세한 분석을 진행하였다.

앞서 살펴본 bulk-Si 전극과 nano-Si 전극의 비가역 반응 거동과 퇴화

과정의 차이를 Figure 26에 도시하였다. 두 전극의 퇴화 과정에 가장 큰 영향을 미치는 것은 기계적 스트레스에 의해 활물질이 손상되는지 여부였다. 실리콘의 입자 크기가 클 수록 활물질 손상이 쉽게 일어나기 때문에 전자 전달 저항 증가에 의한 리튬 트랩이 심해지고 급격한 용량 퇴화가 나타나게 된다. 따라서 실리콘 전극의 성능을 향상시키기 위해서는 입자의 손상에 의한 활물질의 전기적 단락을 방지해야 한다. 이를 위해서는 본 실험에서 사용한 nano-Si과 같이 작은 입자 크기의 활물질을 사용하여 입자 자체의 손상을 줄여야 한다. 입자 자체의 크기를 줄이는 방안 외에 부피 변화에 의한 기계적인 스트레스를 줄여줄 수 있는 buffer matrix를 도입해 주거나, 입자가 깨지더라도, 전기적 단락이 일어나지 않도록 기존의 나노 입자 형태가 아닌, 긴 체인 형태를 가지는 도전재의 사용을 검토해 볼 수 있다.

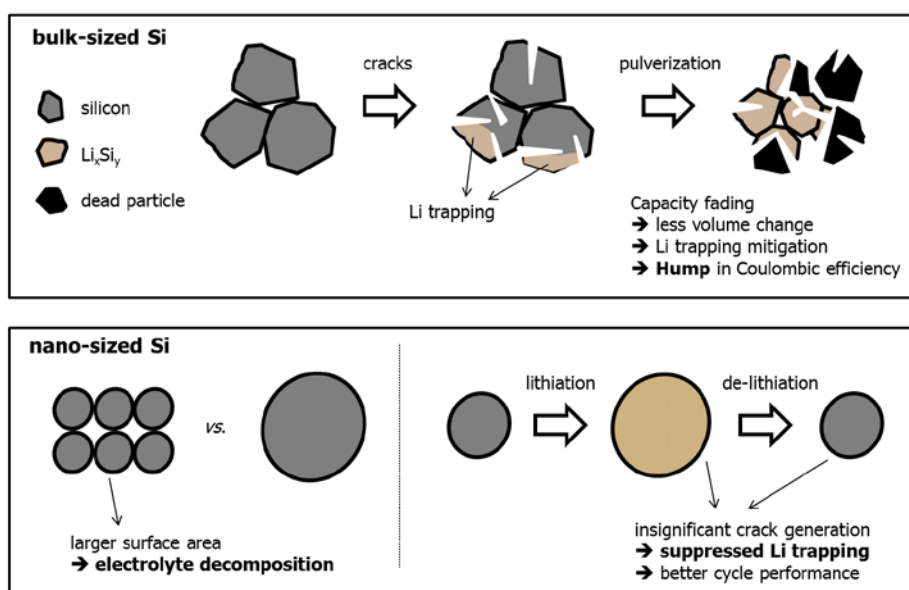


Figure 26. The contrasting irreversible reaction behaviors of bulk-Si and nano-Si.

4.3. 활물질과 전해질 계면의 영향

활물질과 전해질간 계면 특성이 달라질 때 어떤 영향이 있는지 살펴보기 위해, 충 방전 도중 발생하는 활물질의 손상을 최소화하고 계면 특성만을 변수로 두어 실험을 진행하였다. 이를 위해, 입자에 crack이 발생하지 않으며 넓은 비표면적을 가지는 nano-Si 입자를 활물질로 선정하였다. 앞서 서술했듯이 nano-Si은 부피 변화에 의해 활물질에 crack이 생성되지 않기 때문에 활물질 자체의 손상으로 인한 전극의 퇴화가 발생하지 않는다. 또한 넓은 비표면적을 가지고 있기 때문에 활물질과 전해질 계면특성의 영향을 확인하기에 용이하다. 실리콘 전극에서는 충 방전이 진행되면 전극의 전압이 낮아지게 되므로 전해질 환원 분해가 일어나게 된다. 이 과정에서 실리콘과 전해질 계면에는 SEI 층이 생성된다. 따라서 SEI의 특성이 실제 실리콘과 전해질 사이의 계면 특성을 결정하게 될 것이다. 본 연구에서는 실리콘 기반 음극에 효과적이라고 알려진 FEC 첨가제를 활용하여 SEI의 특성을 조절하였다. Table 1에 나타냈듯이 FEC가 없는 standard electrolyte와 FEC가 첨가된 FEC-added electrolyte를 사용하여 활물질 표면에 각각 다른 SEI를 형성시켜주었다. 사용된 전해질에 따라 각각의 셀을 “standard cell”과 “FEC-added cell”이라 명명하였으며, 두 셀에서 사이클 도중 나타나는 비가역 반응과 퇴화 거동을 비교 분석하였다.

Figure 27에 두 셀의 사이클에 따른 쿨롱 효율과 방전 용량을 도시하였다. 그래프를 보면, FEC-added cell이 standard cell에 비해 더 나은 쿨롱 효율과 수명 특성을 보여주는 것을 알 수 있다. 특히 퇴화가 빠르게 진행되는 standard cell의 쿨롱 효율에서 특이한 거동을 관찰할 수 있었다. 쿨롱 효율은, 먼저 초반 15 사이클 동안 증가하다가, 15 번째 사이클 이후 36 번째 사이클까지 급격하게 감소하고, 이후 사이클에서 다시 서서히 증가

하였다. 쿨롱 효율의 이러한 급격한 감소와 증가 현상(hump behavior)은 앞서 bulk-Si 전극에서 나타난 쿨롱 효율의 변화와 유사해 보인다. 또한 Figure 27b의 방전 용량 변화를 보면, 쿨롱 효율이 급격히 감소할 때 용량이 빠르게 퇴화하는 것을 확인할 수 있다. 이를 볼 때 쿨롱 효율의 특이한 거동이 셀의 퇴화와 밀접한 관련이 있다고 추정할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 standard cell의 쿨롱 효율 변화와 용량 변화 추이에 따라 전체 사이클을 세 구역으로 나누어 분석하였다. 먼저 용량이 유지되고 쿨롱 효율이 증가하는 첫 15 사이클을 “region I”이라고 명명하였다. 또한 쿨롱 효율과 용량이 급격히 감소하는 15 번째 사이클부터 36 번째 사이클까지를 “region II”라고 명명하였다. 마지막으로 쿨롱 효율이 서서히 증가하고 용량의 감소 속도가 완화되는 36 번째 사이클부터 80 번째 사이클까지를 “region III”이라고 명명하였다.

먼저 region II에서 관찰되는 standard cell의 빠른 퇴화 거동의 원인을 파악하기 위해 두 셀의 전압 곡선을 비교하였다. 이 때 전압 곡선의 변화를 쉽게 알 수 있도록 용량을 전압으로 미분한 용량 차분 곡선(dQ/dV plot)의 형태로 나타내었다. Figure 28을 보면 높은 전압(충전 0.25 V, 방전 0.45 V) 영역과 낮은 전압(충전 0.15 V, 방전 0.3 V) 영역에서 두 쌍의 redox pair가 관찰된다. 이는 비정질 실리콘의 충 방전 곡선의 특징적인 형태로, 전압 곡선을 통해 두 셀 모두 비정질 실리콘 상태에서 충 방전이 이루어지고 있다는 것을 알 수 있다 [51]. 이 때 Figure 28a를 보면 standard cell 에서 전압 곡선의 peak이 점차 작아지는 것을 볼 수 있다. dQ/dV plot에서 peak의 감소는 해당 전압 영역에서의 충 방전 반응이 줄어들어 발현되는 용량이 감소하고 있다는 것을 의미한다. 특히 검은색 화살표로 표시한 높은 전압 영역의 redox pair 쪽의 peak 감소가 두드러지는데, 이때 peak의 감소는 region II에 해당하는 15 번째 사이클에서 36 번째 사이클까지 영역에서

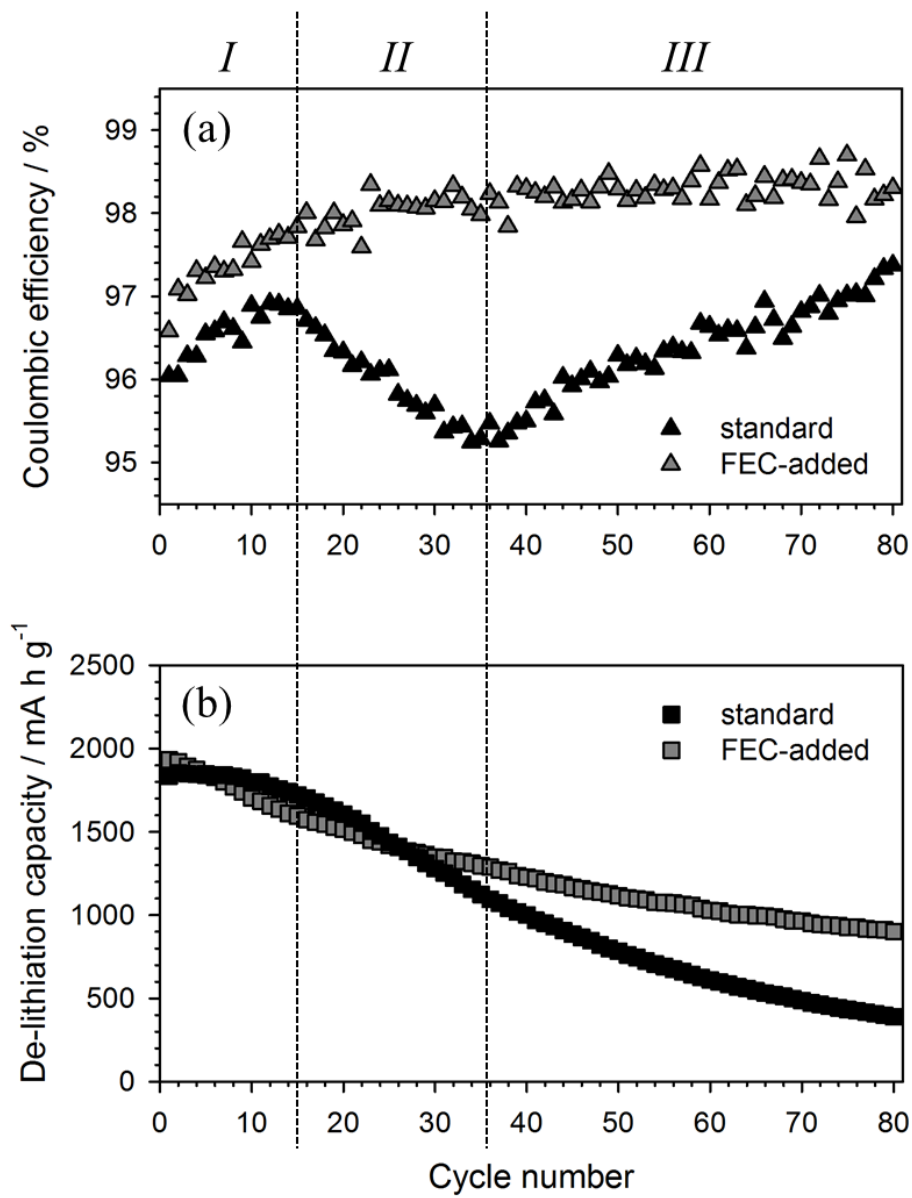


Figure 27. (a) The Coulombic efficiencies and (b) de-lithiation capacities of standard cell and FEC-added cell.

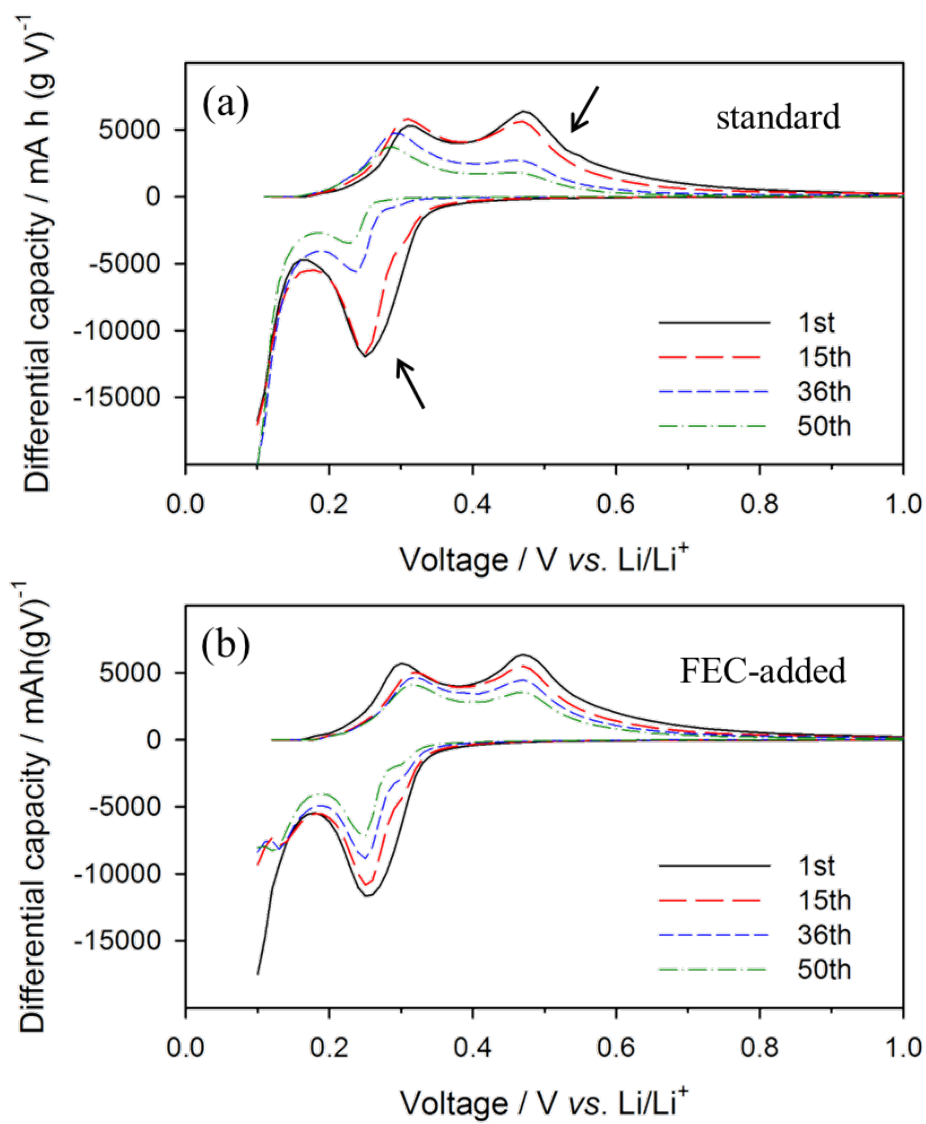


Figure 28. dQ/dV plots of (a) standard cell and (b) FEC-added cell.

매우 빠르게 진행되며 그 전(region I)이나 이후(region III)에는 거의 감소하지 않는 경향을 나타낸다.

이러한 높은 전압 영역에서의 용량 퇴화는 standard cell이 방전 과정, 특히 방전 말단 부분에서 반응에 문제를 겪고 있다는 것을 암시한다. 앞선 실험 결과들과 비교해 보았을 때, standard cell에서 나타나는 이러한 현상은 리튬 트랩과 연관이 있다고 추측된다. 실리콘 분말 전극에서 리튬 트랩은 방전 과정에서 일어나는 활물질의 부피 수축으로 인해 전극의 전자 전달 저항이 커지게 되면서 발생한다. 방전 말단으로 갈수록 부피 수축이 더 많이 일어나기 때문에 리튬 트랩은 높은 전압 영역의 방전 과정에서 가장 먼저 나타나게 된다 [12]. 또한 높은 전압 영역에서 빠져나가지 못하고 실리콘 내에 남아있기 때문에 다음 사이클에서 높은 전압 영역의 충전 반응이 일어나지 않게 된다. 따라서 충전 전압 곡선에서도 역시 높은 전압 영역의 충전 peak이 줄어들게 된다. Figure 28a에 나타난 standard cell의 전압 곡선 변화는 리튬 트랩이 일어날 때 예측되는 peak 변화에 부합하는 결과를 보여주고 있다.

실제로 standard cell에서 리튬 트랩이 일어나고 있는지 확인하기 위해, 매 사이클 방전 말단의 QOCV를 비교해 보았다. Figure 29a처럼 충 방전 조건에서, 매 사이클 방전 이후에 30분 간의 휴지 시간을 주었다. 앞서 설명했듯이 휴지 시간의 말단부에서 측정된 QOCV는 전극의 열역학적인 상태를 나타낸다. 따라서 방전 말단에서 측정된 QOCV를 통해 전극의 충전 심도를 추정할 수 있다. 리튬 이온과 전자가 실리콘 내에 많이 존재할수록 QOCV가 낮아지기 때문에, 낮은 QOCV는 방전이 덜 일어났음을 의미하며, 낮아진 정도는 누적된 리튬 트랩량을 의미한다. Figure 29b는 두 셀의 방전 말단 QOCV를 비교한 그래프이다. 사이클이 지남에 따라 점차 QOCV가 낮아지는 것을 볼 때 두 셀에서 모두 지속적으로 리튬 트랩이

발생하는 것을 알 수 있다. 하지만 QOCV의 감소 추세는 두 셀에서 사이클 별로 상이하게 나타난다.

먼저, region I 구간에서는 두 셀이 비슷한 QOCV의 감소 추이를 보여준다. 두 셀 모두 region I에서 QOCV가 가장 빠르게 감소하는데, 그렇다고 해서 이 구간에서 리튬 트랩량이 가장 많다고 볼 수는 없다. QOCV는 충전 심도를 전압 단위로 보여주기 때문에, 전압 영역에 따라 같은 양의 충전 심도 차이에도 QOCV의 변화 정도가 달라진다. 전압 곡선이 매우 평탄한 부분에서는 충전 심도가 많이 차이 나더라도 QOCV의 변화는 크지 않지만, 방전 말단부와 같이 전압 곡선이 매우 가파른 구간에서는, 약간의 충전 심도 변화에도 QOCV값이 크게 달라지게 된다. region I 구간의 QOCV는 0.7 V (vs. Li/Li⁺) 이상 영역에 분포하는데, 이 전압 영역은 Figure 28에서 알 수 있듯이 발현되는 용량이 적고, 전압 곡선이 가파른 부분이기 때문에 QOCV 변화가 크더라도 실제 충전 심도의 차이는 크지 않은 구간이다. 따라서 Figure 29b에서 알 수 있는 것은 region I 구간에서 두 셀이 비슷한 정도의 리튬 트랩을 겪는다는 것이며, 그 규모는 추정하기 어렵다. Region I 구간과 달리 region II 구간에서는 두 셀의 QOCV 변화에 극명한 차이가 나타난다. Standard cell에서 더 빠르게 QOCV가 떨어지는 것을 볼 수 있는데, 이는 더 많은 양의 리튬 트랩이 발생한다는 것을 의미한다. 이 결과는 Figure 28a에서 관찰되는 높은 전압 영역에서의 용량 감소가 리튬 트랩에 의한 것이라는 추측을 뒷받침한다. 반면에 dQ/dV plot에서 높은 전압 영역의 peak 감소가 적은 FEC-added cell은 QOCV가 상대적으로 느리게 떨어지며, 이를 통해 리튬 트랩이 적다는 것을 알 수 있다. 이로 인해 FEC-added cell에서는 급격한 용량 퇴화가 나타나지 않는 것으로 보인다.

실제 두 셀에서 리튬 트랩이 전압 곡선과 방전 직후 측정한 QOCV의

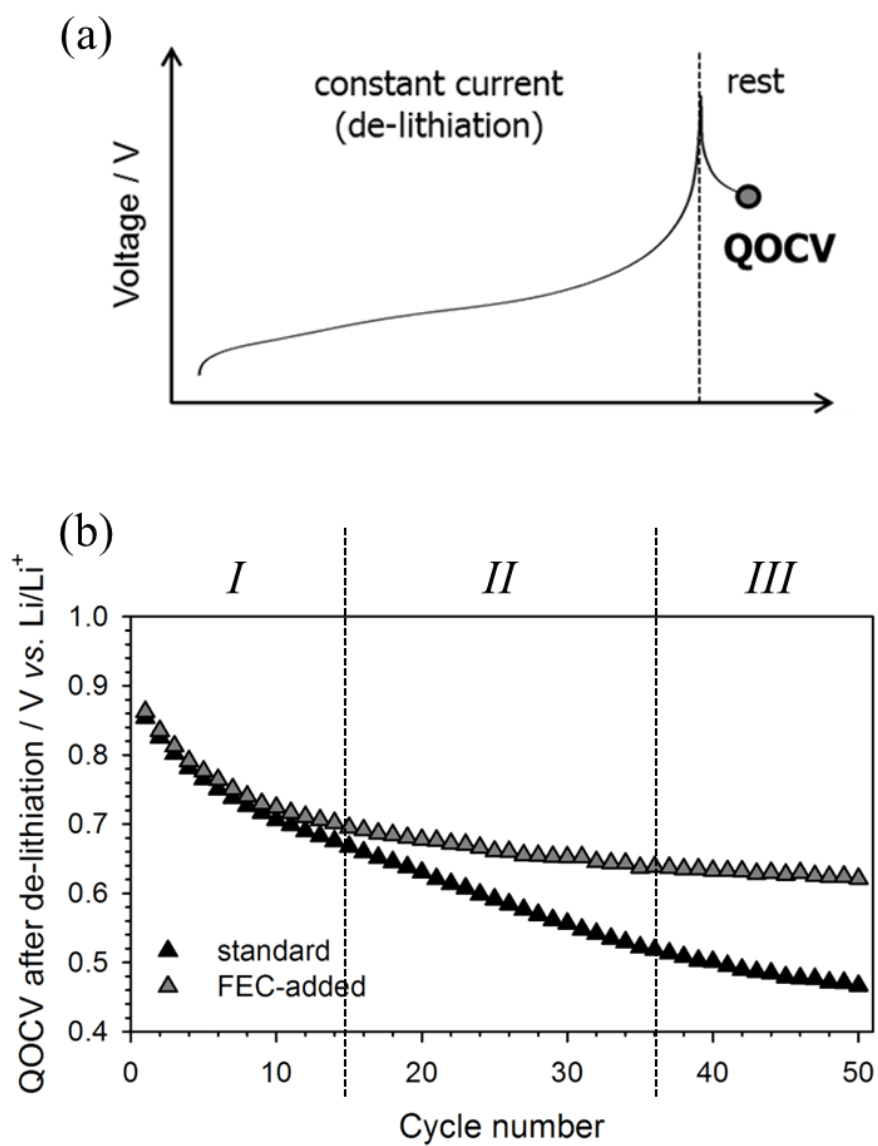


Figure 29. (a) Schematic view of measuring QOCV after de-lithiation and (b) QOCVs after de-lithiation in two cells

변화를 통해 예상한 바와 같이 일어나는지, 그리고 standard cell에서 나타나는 쿨롱 효율의 급격한 변화가 왜 나타나는지 확인하기 위해 비가역 반응량을 분석해 보았다. 계산 모델을 이용하여 두 셀의 비가역 반응량을 사이클에 따라 전해질 분해와 리튬 트랩으로 나누어 Figure 30에 나타내었다. Figure 30a를 보면, QOCV의 변화에서 확인했던 것처럼 region I 구간 동안 두 셀에서 발생하는 리튬 트랩은 비슷한 정도이며 같은 구간에서 일어나는 전해질 분해 반응(Figure 30b)에 비해 적은 비율을 차지한다는 것을 알 수 있다. 하지만 region II 구간에서는 두 셀에서 발생하는 리튬 트랩 거동이 확연하게 대조된다. 먼저 standard cell에서는 리튬 트랩 용량이 크게 늘어 30 번째 사이클에서 최대 40.5 mA h g^{-1} 에 이르게 된다. 이 때, 전해질 분해량은 region I에 비해 점차 줄어들어 30 mA h g^{-1} 이하로 떨어진다. 이를 볼 때 region II에서는 리튬 트랩이 전해질 분해에 비해 더 많은 비율을 차지하며, 이 구간에서 나타나는 급격한 효율 감소의 주요 원인이었다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 앞서 전압 곡선과 QOCV의 변화로부터 예측했던 내용과 잘 부합한다. 반면에, FEC-added cell에서는 리튬 트랩 용량이 region II에서 점차 감소하며 20 mA h g^{-1} 이하의 낮은 값을 유지한다. 전해질 분해 역시 점차 감소하는데, standard cell에 비해 두 비가역 용량이 모두 낮게 유지되기 때문에 FEC-added cell의 쿨롱 효율은 상대적으로 높게 나타나며 점차 증가하는 모습을 나타낸다 (Figure 27a).

Region II에서 갑자기 두 셀의 리튬 트랩 거동이 달라진다는 것은 region I 구간 동안 두 셀의 상태가 달라졌음을 암시한다. Figure 30을 보면, region I 구간에서 두 셀의 리튬 트랩 용량은 비슷하지만, 전해질 분해 반응 용량은 상당한 다른 것을 알 수 있다. FEC-added cell은 초반 10 사이클 동안 전해질 분해량이 상당히 빠르게 감소하여 그 이후에는 그 반응량이 작게 유지된다. 하지만 standard cell의 경우 region I과 region II 초반부에 걸쳐

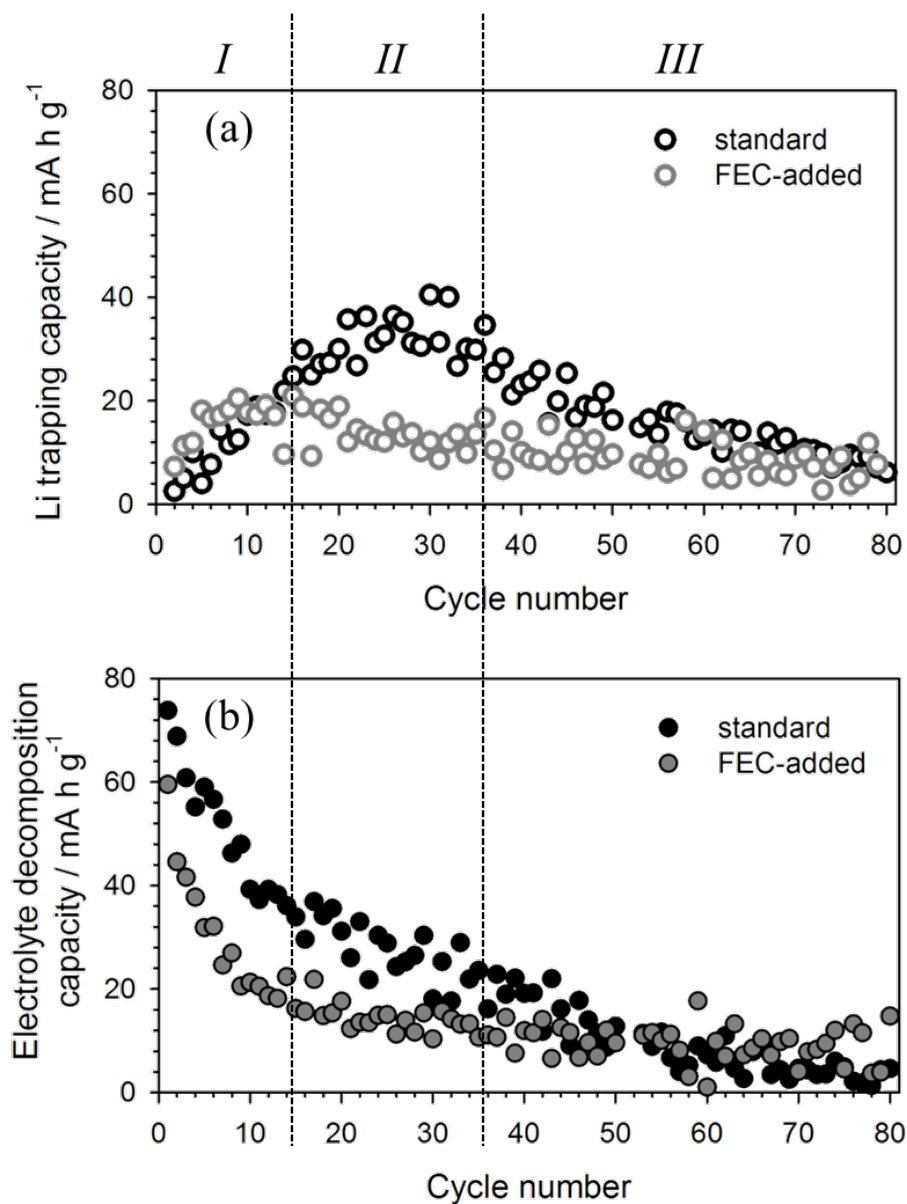


Figure 30. Irreversible capacities of two cells divided by calculation model. (a) Li trapping capacities. (b) Electrolyte decomposition capacities.

훨씬 많은 양의 전해질 분해 반응이 지속적으로 일어난다.

일반적으로 흑연과 같은 음극 물질에서는 초반 수 사이클이 지나면 전해질 분해 반응이 거의 일어나지 않아 쿨롱 효율이 거의 100 %에 가깝게 유지된다고 알려져 있다 [22, 90]. 이는 초반 수 사이클 동안 발생한 전해질 분해 반응에 의해 활물질 표면에 SEI 층이 안정적으로 생성되어 활물질과 전해질 사이의 전자 전달 반응을 막아주기(passivation) 때문이다. Figure 30b를 보면 FEC-added cell에서는 이와 비슷한 거동이 나타난다. 초반 사이클 동안 전해질 분해 반응이 많이 일어나지만 점차 감소하여 10 번째 사이클 이후에는 상당히 작은 값을 유지한다. 이는 생성된 SEI 층이 활물질에서 전해질로의 전자 전달을 잘 막아주어 추가적인 전해질 분해 반응을 억제시켰기 때문이다. 하지만 standard cell의 경우 전해질 분해 반응량이 FEC-added cell에 비해 상당히 많으며, region I에서 region II의 초반 부까지 지속적으로 일어나고 있다. 이를 볼 때 초반 사이클 동안 생성된 SEI 층이 활물질 표면을 충분히 passivation 시키지 못한 것으로 보인다. 흑연 전극에서 비슷한 조성의 전해질을 사용할 경우 안정적인 SEI 층이 형성되었던 사실로 미루어 보아, 실리콘 표면에 생성된 SEI 층이 단순히 passivating ability가 떨어져서 지속적인 전해질 분해를 일으킬 가능성은 낮아 보인다. 따라서 Figure 31과 같이 초기에는 실리콘 표면에 SEI 층이 형성되어 전해질 분해 반응을 막아줄 수 있는 상태가 되었지만, 사이클 도중에 SEI 층이 어떤 원인에 의해 지속적으로 파괴되어 새로운 실리콘 표면이 노출되고, 그 위에서 다시 전해질 분해 반응이 반복되는 것으로 추정된다. 이를 확인하기 위해 XPS를 이용하여 충 방전 도중에 SEI의 상태 변화를 추적해 보았다.

한 사이클 내에서 SEI 층이 생성되고 파괴되는 과정을 관찰하기 위해 pre-cycling이 진행되지 않은 전극을 이용하여 Figure 32과 같이 (i)pristine,

(ii)충전 후, (iii)방전 후 총 세 지점에서 Si 2p XPS 분석을 하였다. 이 때 측정되는 Si 2p spectra의 변화를 이용해 실리콘 표면 위에 생성된 SEI 층의 생성과 파괴를 확인하였다. Figure 33a를 보면, 충 방전을 거치지 않은 pristine 상태의 전극의 Si 2p XPS spectra를 확인할 수 있다. 총 두 개의 peak이 관찰되는데, 각각 elemental Si(99.8 eV)과 실리콘 표면 위에 존재하는 native SiO₂ layer(103.5 eV)에 해당한다. Figure 33b, d를 보면, 충전 후 두 셀에서 모두 앞서 관찰되었던 peak들이 사라지게 된다. 문헌에 따르면, X-ray는 수 μm 정도의 penetration depth를 가지고 있지만 X-ray에 의해 발생된 photoelectron의 경우 주변 물질과 충돌에 의해 쉽게 에너지를 잃어버리기 때문에 수 nm 정도밖에 물질을 투과하지 못한다고 알려져 있다 [91]. 따라서 충전 후 XPS peak이 관찰되지 않았다는 것은 실리콘 원자에서 생성된 photoelectron들이 SEI 구성 성분들과의 충돌로 인해 에너지를 잃어버리고 밖으로 탈출하지 못 했음을 의미한다. 이는 충전 과정에서 생성된 SEI 층에 의해 실리콘 표면이 잘 덮여있다는 것을 보여준다. Photoelectron의 penetration depth는 운동 에너지(kinetic energy)에 따라 달라지며, XPS 실험의 원리상 photoelectron의 운동 에너지는 X-ray source의 에너지에 의해 결정된다 [92]. 본 연구에서는 1486.6 eV의 에너지를 갖는 X-ray source를 사용하였는데, 이 경우 Si 2p에 해당하는 photoelectron의 penetration depth는 약 5 ~ 10 nm로 알려져 있다 [93]. 이를 통해, 첫 충전 후 생성된 SEI 층은 최소 5 ~ 10 nm 이상의 두께로 형성되어 실리콘 표면을 잘 덮고 있는 것으로 추측된다. 두 셀을 1.5 V (vs. Li/Li⁺)까지 방전하면 Si 2p peak이 다시 발견되는데, FEC-added cell에 비해 standard cell에서 훨씬 큰 intensity를 나타낸다(Figure 33c, e). Si 2p XPS peak이 나타났다는 것은 SEI 성분과의 충돌에 의해 photoelectron이 에너지를 잃어버리지 않았다는 것이기 때문에, SEI 층이 일부 파괴되어 실리콘 표면이 노출되었음을 암시한다. 특히

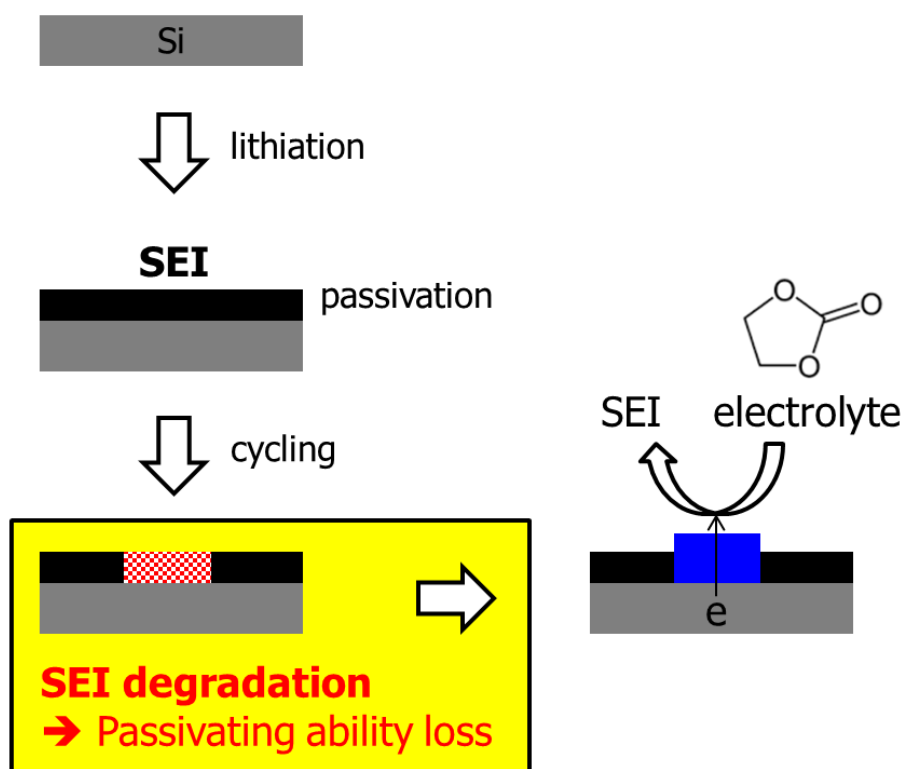


Figure 31. The mechanism of the continuous formation and degradation of SEI in standard cell.

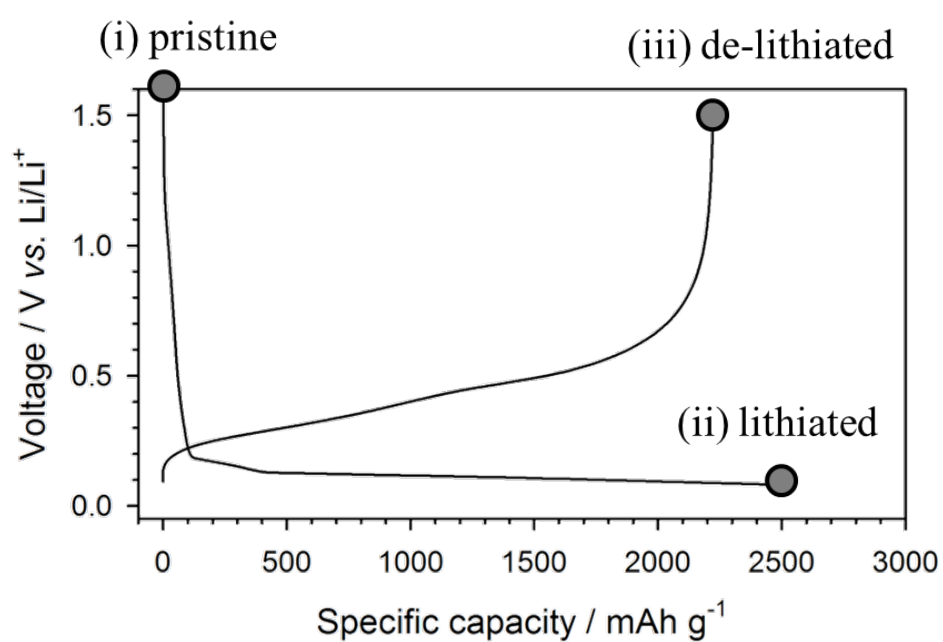


Figure 32. The first cycle voltage profile of un-pre-cycled nano-Si electrode and the points that *ex-situ* XPS are measured.

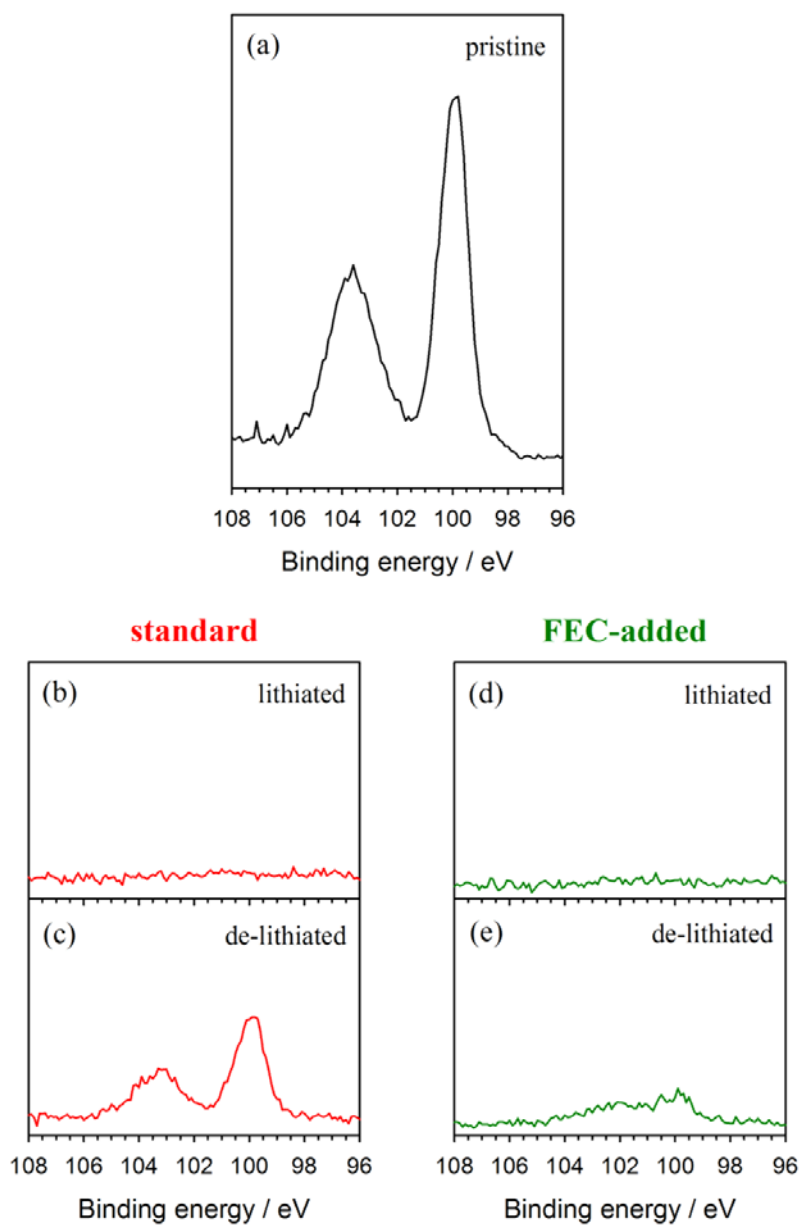


Figure 33. Si 2p XPS spectra of (a) pristine electrode, (b) lithiated, and (c) de-lithiated electrode cycled with standard electrolyte, (d) lithiated and (e) de-lithiated electrode cycled with FEC-added electrolyte.

standard cell에서 훨씬 많은 양의 photoelectron이 관찰되었다는 것을 통해 standard electrolyte로부터 만들어진 SEI 층이 방전 과정에서 더 많이 손상되었으며, FEC-added electrolyte에 의해 만들어진 SEI 층은 상대적으로 파괴가 덜 일어났다는 것을 알 수 있다.

XPS 실험을 통해 한 사이클 동안 실리콘 표면에 SEI가 만들어지고 파괴되는 과정을 확인할 수 있었다. Figure 34과 같이, 충전 과정 동안 두 셀에서 모두 전해질 분해에 의해 SEI 층이 형성되어 실리콘 표면을 잘 덮어 주지만, 방전 후 특히 standard cell에서 SEI 층의 파괴가 많이 일어나게 되어 실리콘 표면이 더 많이 노출된다. 그 결과 실리콘과 전해질 사이의 전자 전달 반응이 다시 가능해지며, 전극 전압이 떨어지는 다음 사이클 충전 과정에서 전해질의 환원 분해 반응이 진행되어 SEI 층이 재생성 될 것으로 예상된다. 반면 방전 동안 SEI 층의 파괴가 덜 진행되었던 FEC-added cell의 경우 실리콘 표면 노출이 억제되기 때문에 다음 사이클 충전 과정에 추가적인 전해질 분해 반응이 많지 않을 것으로 보인다. 이러한 예상은 실제 전해질 분해 반응이 standard cell 에서 훨씬 심각했던 결과 (Figure 30b)와 부합한다.

두 셀의 서로 다른 전해질 분해 반응 양상은 전극 단면 형상으로도 확인할 수 있다. Figure 35을 보면 두 셀의 사이클에 따른 전극 단면 형상의 변화를 비교할 수 있는데, 전해질 분해 반응량의 차이로 인해 서로 다른 결과가 관찰된다. 첫 번째 사이클 이후에는 Figure 35a, d에서 알 수 있듯이 두 셀의 전극 단면 형상의 차이가 거의 없다. 하지만 region I 구간이 끝난 15 번째 사이클 이후에는 확연한 차이가 드러난다. Standard cell의 경우 첫 번째 사이클(Figure 35a)에서 관찰되는 전극의 입자 사이에 존재하는 공간(void)들이 15 번째 사이클(Figure 35b)에서는 거의 관찰되지 않는다. 하지만 FEC-added cell에서는 30 번째 사이클에서도 전극 내 공간들이

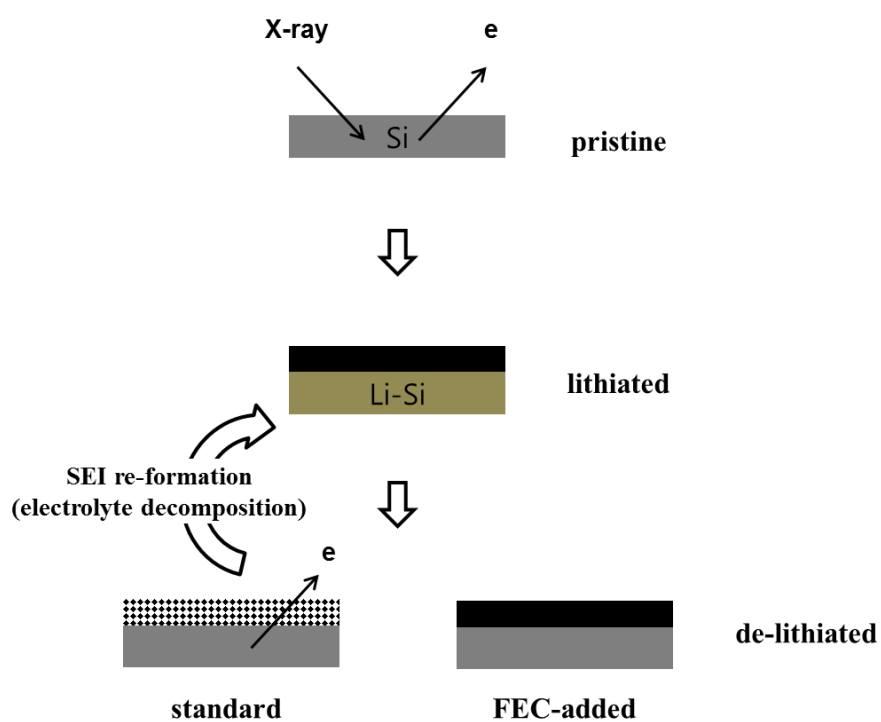


Figure 34. The different SEI destruction and re-formation mechanisms in two cells analyzed via XPS experiment.

초기 상태와 비슷하게 잘 형성되어 있다. 앞선 결과들로 미루어 볼 때, standard cell의 전극 내 공간들을 채운 것은 region I에서 활발히 진행된 전해질 분해 반응에 의해 생성된 두꺼운 SEI 층인 것으로 보인다. 이렇게 두꺼운 SEI 층이 형성될 경우, Figure 36와 같이 생성된 SEI가 입자 사이에 위치하게 되어, 실리콘이 부피 팽창과 수축을 겪는 과정에서 입자간 간격을 점차 벌리는 역할을 할 수 있다. 또한, SEI 구성 성분들은 낮은 전자 전도도를 가지고 있기 때문에 입자 사이에 끼어있게 되면 전극 내 입자간 전자 전달 저항을 크게 증가시킬 수 있다.

많은 양의 SEI에 의해 입자간 접촉이 약화되었더라도, 입자의 부피가 커지는 충전 과정에는 입자간 접촉이 다시 강해지기 때문에 전자 전달 저항의 증가가 크지 않다. Figure 28a에서 낮은 전압의 redox pair의 intensity가 region II 구간에서도 큰 감소를 겪지 않는 것은 이를 반증한다. 반면에, 입자의 부피가 줄어드는 방전 과정에서는 입자간의 접촉이 약해져, 전자 전달 저항의 증가가 매우 심각해지기 때문에 많은 양의 리튬 트랩이 일어나게 된다. Standard cell에서 region I 구간 동안 극심한 전해질 분해 반응이 일어난 후 region II 구간 동안 리튬 트랩량이 빠르게 증가한 것은 region I 동안 상당히 많이 생성된 SEI 성분들로 인해 입자간 접촉이 약해지고, 그에 따라 전자 전달 저항이 증가했기 때문으로 보인다. 결국 standard cell에서 발생하는 SEI의 반복적인 생성과 파괴는 region I 구간에서 많은 양의 전해질 분해 반응을 일으키고, 이는 추후 사이클에서 급격히 증가하는 리튬 트랩의 원인이 된다. 그 결과 region II에서 용량과 쿨롱 효율이 빠르게 감소하게 된다. 반면, SEI의 파괴가 상대적으로 심하지 않았던 FEC-added cell에서는 추가적인 전해질 분해가 억제되기 때문에 SEI층이 두껍게 형성되지 않아, 전극 내 입자간 접촉이 잘 유지되어 전자 전달 저항의 증가가 크지 않았던 것으로 보인다. 그 결과 사이클이 지나더라도 리튬 트랩이

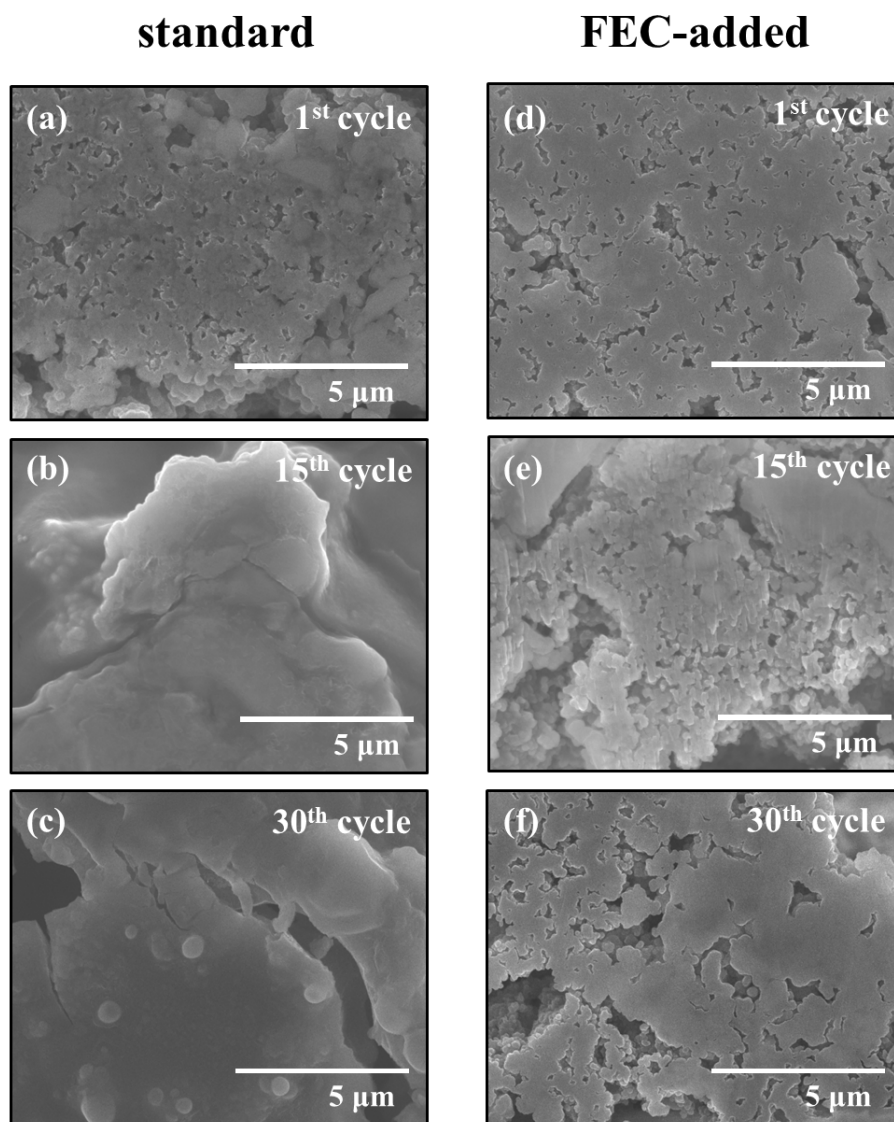


Figure 35. Cross sectional FE-SEM images of cycled electrode. After the (a) first, (b) 15th, (c) 30th cycle with standard electrolyte and after the (d) first, (e) 15th, (f) 30th cycle with FEC-added electrolyte.

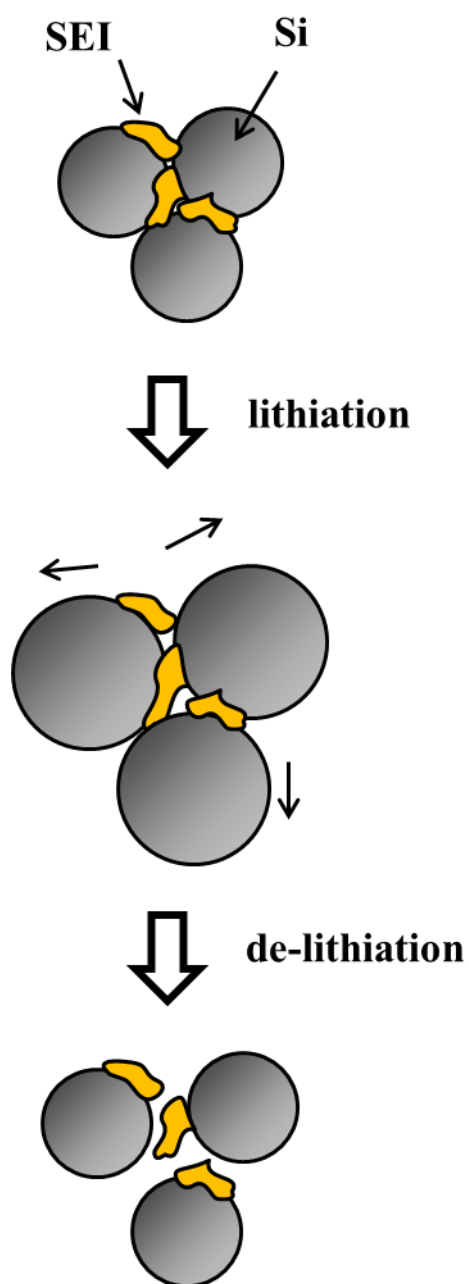


Figure 36. The particle separation accelated by SEI during volume expansion/contraction of Si particles.

급격히 늘어나지 않기 때문에 쿨롱 효율과 가역 용량의 급격한 감소 없이 안정적인 수명 특성을 나타내는 것으로 판단된다.

지금까지의 실험 결과를 통해 standard cell에서 발생하는 많은 양의 비가역 반응의 근본적인 원인은 SEI의 지속적인 파괴에 있다는 것을 알 수 있었다. 따라서 이를 해결하기 위해서는 standard cell에서 SEI가 사이클 도중 파괴되는 원인을 찾고, 반대로 FEC-added cell에서 SEI 손상이 덜 일어나는 이유를 분석해야만 한다. 앞선 XPS 실험 결과를 보면, 충전 과정에서 SEI가 생성되고 방전 과정에서 SEI가 파괴되는 모습이 관찰되었다. 방전 과정에서 SEI의 파괴에 영향을 미칠 수 있는 요소는 크게 두 가지가 있다. 첫 번째 요소는 상승하는 전극 전압이다. 방전 과정에서는 전극의 전압이 1.5 V (vs. Li/Li^+) 까지 상승하게 되므로, SEI 구성 성분이 전기화학적으로 산화 분해되면서 활물질 표면에서 떨어져 나가는 경우를 생각해볼 수 있다. 하지만 기존 연구에서 유사한 조성의 전해질을 흑연 전극에 적용하여 비슷한 조건으로 충 방전 했을 때 이와 같은 지속적인 전해질 분해가 발생하지 않았던 것으로 보아, 전압 상승으로 인한 SEI 산화 분해는 가능성이 높지 않아 보인다. 두 번째 요소는 실리콘의 부피 변화로 인한 기계적 스트레스이다. SEI는 실리콘 표면 위에 존재하는데, 방전 과정에서 실리콘 입자의 부피가 줄어들게 되면 표면에도 기계적 스트레스가 가해진다. 그 결과 SEI 내부에 Figure 37과 같은 형태로 틈이 생겨나고 실리콘 표면이 새롭게 노출되어 passivating ability loss가 발생할 수 있다. 이러한 가설은 실리콘 입자가 흑연과는 다르게 충 방전 과정에서 매우 큰 부피 변화를 겪는 물질이며 SEI 구성 성분이 기계적 스트레스에 충분히 강하지 않다고 알려져 있기 때문에 가능성이 상당히 높아 보인다 [94, 95]. 이전 몇몇 문헌들에서 SEI가 활물질의 부피 변화에 의한 기계적 스트레스로 인해 파괴될 가능성을 제시했으며, 이것이 실리콘 전극의 성능에 중요한

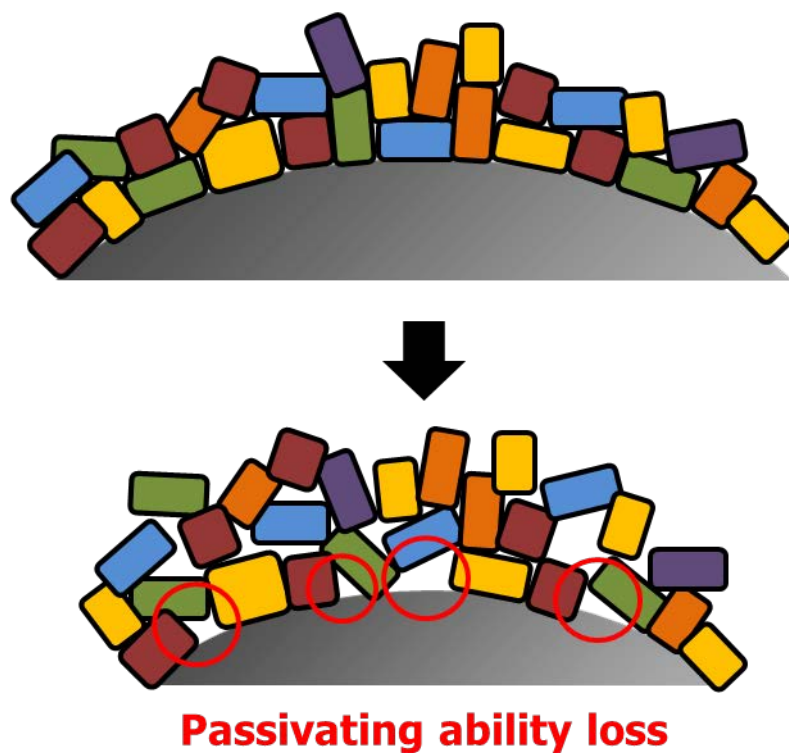


Figure 37. Schematic view of SEI degradation and passivating ability loss caused by the volume contraction of Si particle.

역할을 할 수 있다고 주장한 바가 있다 [59, 95, 96].

본 연구에서는 실제로 실리콘 표면에 생성된 SEI가 기계적인 스트레스에 의해 파괴되는지 알아보려고 추가 실험을 진행하였다. 이를 위해 SEI의 파괴가 심하게 나타났던 standard cell에서 활물질의 부피 변화를 줄여 기계적인 스트레스를 감소시켰을 때 SEI의 파괴가 덜 일어나는지 확인해보았다. Standard electrolyte를 이용해 셀을 조립한 후 pre-cycling을 거치지 않은 채로, Figure 38b와 같이 300 mA g^{-1} 의 전류 밀도로 1500 mA h g^{-1} 만큼 충전 시킨 후 1.5 V까지 방전시켰다. 이 셀을 partially lithiated cell 이라 명명하였다. partially lithiated cell을 이용해 충전, 방전 직후 전극을 회수하여 Si 2p XPS 분석을 진행하였다. Figure 38에 나타난 standard cell의 충 방전 곡선과 partially lithiated cell의 충 방전 곡선을 비교해 보면, 두 셀에서 나타나는 차이점을 예상할 수 있다.

먼저 두 셀은 충전 용량은 다르지만, 매우 평탄한 전압 곡선으로 인해 충전 말단 전압이 0.1 V (vs. Li/Li⁺)로 거의 비슷하게 유지된다는 것을 알 수 있다. 충전 전압은 전해질 환원 분해와 SEI 형성에 영향을 미치는데, 두 전극이 비슷한 전압에 노출되므로 생성되는 SEI의 특성은 거의 유사할 것으로 예상된다. 이 때, standard cell에서 충전 시간이 길기 때문에 전극 전압이 0.1 V 근방에 좀 더 오래 머물러 있게 된다. 그 결과 더 많은 양의 전해질 분해가 일어나, 조금 더 두꺼운 SEI가 실리콘 표면에 형성되었을 것으로 추정된다. 또한 두 셀은 방전 전압이 동일하기 때문에 방전 과정 중에 SEI의 전기화학적 산화 분해가 일어날 수 있는 조건 역시 유사할 것으로 예상된다. 앞서 설명한 공통점과 달리 두 셀이 겪는 중요한 차이점은 방전 용량이 다르다는 것이다. Partially lithiated cell은 방전 용량이 1351 mA h g^{-1} 으로 standard cell(2234 mA h g^{-1})에 비해 60 % 정도밖에 되지 않는다. 따라서 방전 과정 중에 활물질의 부피 변화가 적기 때문에 SEI에 가

해지는 기계적인 스트레스가 줄어들 것으로 보인다. 이를 볼 때, 두 셀에서 SEI의 생성과 파괴에 영향을 미칠 수 있는 조건 중, SEI에 가해지는 기계적 스트레스의 차이만 존재하며 다른 조건은 거의 유사하다고 볼 수 있다.

이러한 차이점에 의해 두 셀에서 다른 XPS 결과가 나타난다. Figure 39a에서 Si 2p peak이 관찰되지 않는 것을 볼 때, partially lithiated cell에서도 충전 후 생성된 SEI가 실리콘 표면을 잘 덮고 있다는 것을 알 수 있다. 상대적으로 짧은 충전 시간 때문에 standard cell에 비해 얇은 SEI가 형성되었을 것으로 예상되었지만, partially lithiated cell에서도 충전 후 생성된 SEI가 활물질 표면 위에 5~10 nm 이상의 두께로 형성되어 있다고 보인다. Figure 39b를 보면, 이어지는 방전 후 partially lithiated cell에서 다시 관찰되는 Si 2p peak의 intensity가 standard cell에 비해 작은 것을 확인할 수 있다. 이는 실리콘 표면이 덜 노출되었음을 의미한다. partially lithiated cell은 충전 시간이 짧았기 때문에 상대적으로 얇은 SEI층이 형성되었을 것으로 예상되었다. 따라서 방전 과정에 비슷한 정도의 SEI 파괴가 일어났다면, 실리콘 표면이 더 많이 노출되어야 한다. 하지만 XPS spectra는 이와 반대되는 결과를 보여준다. 이 결과는 partially lithiated cell에서 SEI의 파괴가 상대적으로 완화되었다는 것을 의미한다. 이를 볼 때, 방전 과정에서 상대적으로 적은 양의 기계적인 스트레스가 SEI에 가해질 경우 SEI의 파괴가 완화될 수 있다는 것을 알 수 있다. 반면, 부피 변화가 커서 기계적인 스트레스가 심했던 standard cell에서는 SEI의 파괴가 더 많이 진행되었기 때문에, SEI가 더 두껍게 형성되어 있었음에도 불구하고 방전 후에 실리콘 표면이 더 많이 노출된 것으로 보인다. 두 셀은 방전 도중 비슷한 산화 환경에 노출되었다는 것을 상기하면, 이 실험 결과를 통해 실리콘 전극에서 SEI 파괴의 주요한 원인은 기계적 스트레스라는 것을 알 수 있다.

SEI에 가해지는 기계적 스트레스는 활물질의 부피 변화에 의해 발생하므로, 충전과 방전 과정에서 모두 나타날 수 있다. 하지만 실험에서 얻은 XPS 결과는 마치 방전 과정에서만 SEI가 파괴되는 것처럼 보인다. 이는 충방전 말단의 전극 전압이 다르기 때문이다. 방전 말단과 같이 전극 전압이 높으면 전해질의 환원 분해가 활발히 일어날 수 없기 때문에 SEI가 파괴되어 실리콘 표면이 전해질에 노출되어도, 전해질 분해에 의한 SEI 재생성이 빠르게 일어나지 않는다. 반면, 충전 과정에서는 SEI가 파괴되어 실리콘 표면이 노출되는 즉시 낮은 전극 전압에 의해 전해질의 환원 분해가 활발히 일어나게 된다. 그 결과 새로운 SEI 층이 실리콘 표면 위에 덮이게 되므로, 충전 후 XPS 결과에서는 SEI 층의 파괴를 확인할 수 없었던 것이다. 그러나 실제 충전과 방전 모두에서 기계적인 스트레스에 의해 SEI가 파괴되는 현상이 나타날 것으로 예상된다. 충방전 과정에서 지속적으로 SEI가 파괴되고, 전극 전압이 낮아지는 충전 과정에서 다시 노출된 실리콘 표면 위에 새로운 SEI가 형성되는 반응이 반복된다면, 사이클이 지남에 따라 실리콘 표면 위에 상당히 두꺼운 SEI 층이 형성될 것으로 예상된다. 이런 과정을 거치면서 standard cell에서 region I 동안 SEI 층이 상당히 두껍게 형성되었을 것이다. 이 과정을 Figure 40에 도시하였다.

지금까지 확인한 기계적 스트레스에 의한 SEI 파괴 현상을 통해 region III 구간에서 나타나는 쿨롱 효율의 증가와 용량 퇴화 속도의 감소를 설명할 수 있다. Region III에서 standard cell의 가역 용량은 첫 사이클의 50% 이하로 줄어든 상태이므로(Figure 27b), 부피 변화에 의한 기계적인 스트레스 역시 상당히 감소했을 것이다. 그 결과 SEI의 파괴가 억제되어 실리콘 표면 노출에 의한 추가적인 전해질 분해 반응이 감소한다(Figure 30b). 전해질 분해 반응의 감소와 줄어든 부피 변화는 입자간 접촉 저항

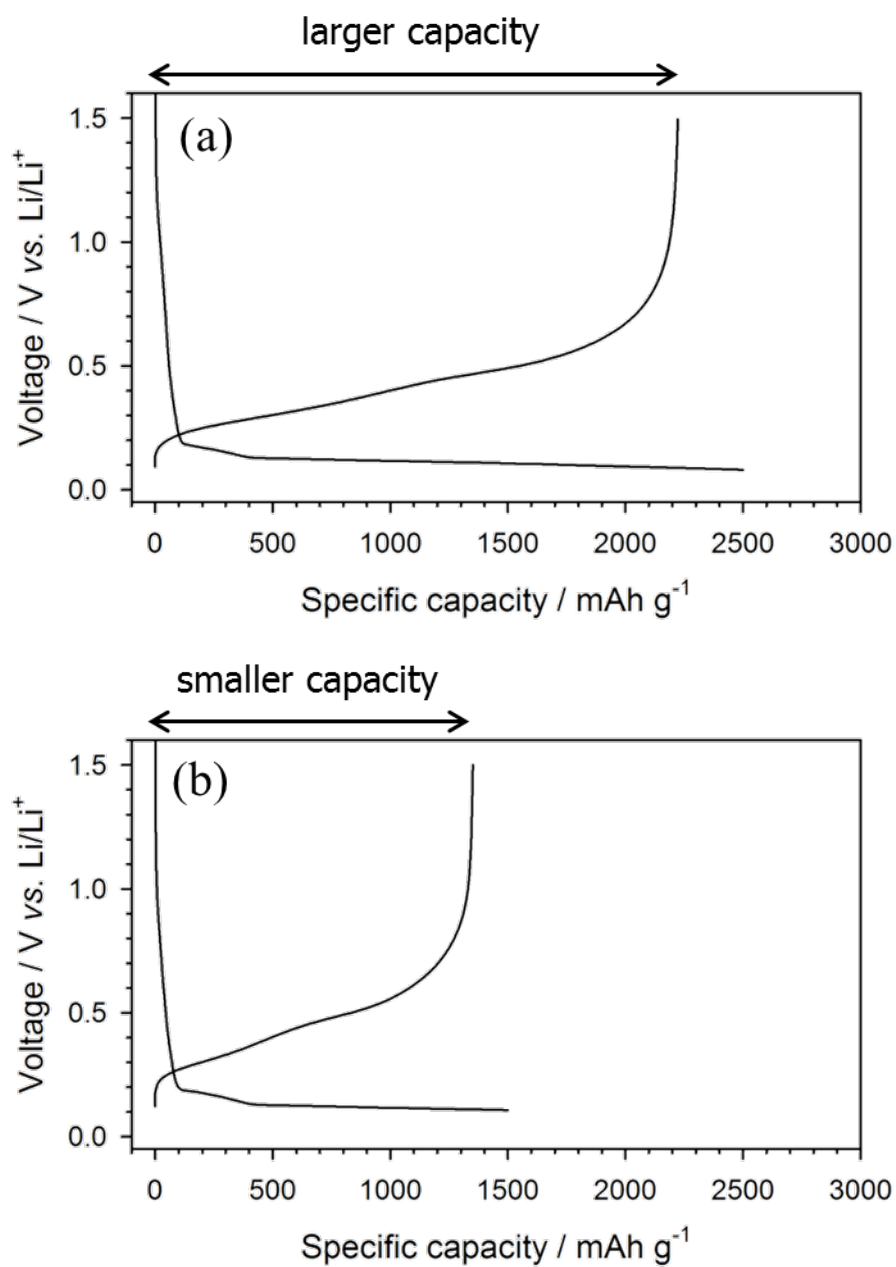


Figure 38. The first cycle voltage profiles of (a) standard cell and (b) partially lithiated cell.

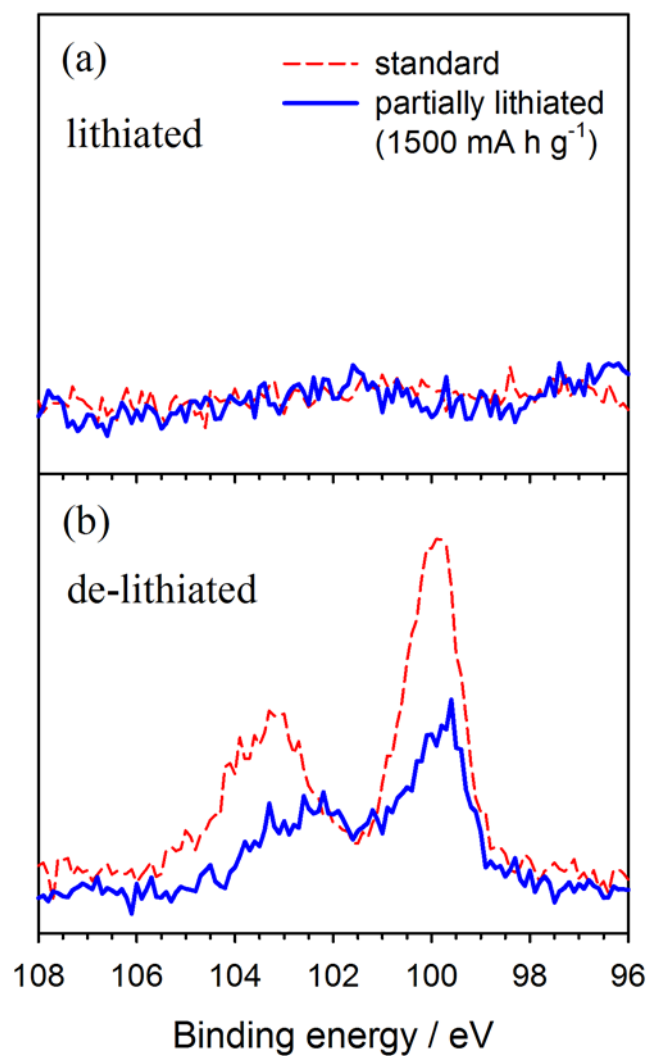


Figure 39. *Ex-situ* XPS 2p spectra of standard cell(dashed line) and partially lithiated cell(solid line) after (a) lithiation and (b) de-lithiation.

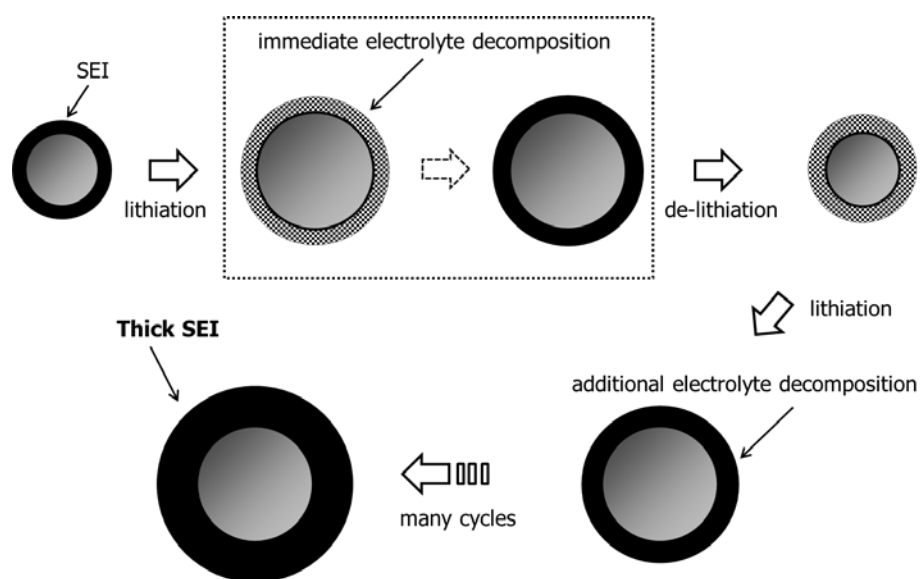


Figure 40. The mechanical degradation and re-formation of SEI during cycling.

증가를 억제하기 때문에, region III에서의 리튬 트랩은 점차 줄어든다. 따라서 region III에서는 쿨롱 효율이 점차 증가하고 용량 감소가 느려진다.

FEC-added cell의 경우, 초반 사이클이 지나면 전해질 분해 반응이 상당히 억제된다. 이는 Figure 33의 XPS 결과에서 알 수 있듯이, 충 방전 과정에서 SEI의 파괴가 덜 일어나 실리콘 표면이 계속해서 SEI에 의해 passivation 되어 있기 때문이다. Standard cell에서 SEI의 파괴의 주요 원인은 기계적인 스트레스였고, FEC-added cell에서 역시 같은 충 방전 조건에 의해 비슷한 수준의 기계적인 스트레스가 가해졌음을 고려해볼 때, FEC-add cell의 SEI의 파괴가 덜 했던 이유는 SEI가 기계적으로 강한 특성을 지녔기 때문이라고 추측된다. 기존 문헌에서도 FEC에 의해 만들어진 SEI의 구성 성분이 기계적 스트레스에 좀 더 강한 물성을 띄고 있을 것이라고 보고한 바 있다 [83, 97, 98]. 이를 볼 때, FEC-added cell에서는 SEI의 강한 기계적 물성 덕분에, 충 방전 과정에서 실리콘 표면이 전해질에 노출되는 정도가 줄어들게 되어, 지속적인 전해질 분해 반응에 의한 SEI 생성이 억제된 것으로 판단된다. 그 결과 SEI에 의한 입자의 이격 현상이 발생하지 않았기 때문에, 사이클이 지나더라도 입자간 접촉이 잘 유지되었고, 전자 전달 저항 증가로 인한 리튬 트랩이 완화되었던 것으로 보인다. 따라서 standard cell에 비해 초반 사이클부터 상대적으로 높은 쿨롱 효율이 나타나며, 리튬 트랩에 의해 발생하는 급격한 쿨롱 효율의 저하가 발견되지 않는다.

Standard cell의 전해질 분해가 SEI의 기계적인 파괴에 의해 촉진된다는 것을 확인하기 위해 standard cell의 가역 용량을 줄여 부피 변화를 억제한 상태에서 충 방전 테스트를 진행해 보았다. Standard electrolyte를 이용하여 셀을 조립하여 pre-cycling을 거친 후에, Figure 41와 같이 충전 전압은 0.1 V (vs. Li/Li⁺)로 유지한 채 방전 전압만 0.5 V (vs. Li/Li⁺)로 낮추어 충 방전

을 진행하였다. 이 셀을 “partially de-lithiated cell”이라 명명하였다. Partially de-lithiated cell에서 충전 전압은 standard cell과 같은 0.1 V (vs. Li/Li⁺)로 유지하였기 때문에 전해질 분해 반응 조건은 거의 같을 것으로 예상된다. 하지만 방전 전압을 0.5 V (vs. Li/Li⁺)로 낮췄기 때문에 가역 용량이 60 ~ 70 % 수준으로 낮게 유지된다. 따라서 충 방전 도중 SEI에 가해지는 기계적 스트레스가 상대적으로 줄어들어 SEI의 파괴가 억제되고, 전해질 분해 반응이 줄어들고, 쿨롱 효율이 향상될 것으로 예상된다. Figure 42a를 보면, 예상대로 partially de-lithiated cell의 쿨롱 효율이 standard cell에 비해 상당히 높아진 것을 알 수 있다. 특히 초반 사이클에 쿨롱 효율이 상승한 후 standard cell에서 관찰되었던 급격한 하락이 나타나지 않은 채 99 % 정도의 높은 값을 유지한다. Figure 42b를 보면 standard cell에 비해 partially de-lithiated cell에서 전해질 분해 반응량이 상당히 줄어든 것을 확인할 수 있다. 이는 기계적 스트레스가 줄어들어, SEI의 파괴가 완화되고 실리콘 표면 노출이 덜 일어났기 때문이다. 이러한 결과는 전극 단면 형상에서도 관찰된다. Figure 43에 나타난 15 사이클 이후 partially de-lithiated cell의 전극 단면 형상을 보면, Figure 35b에 나타난 standard cell의 전극 형상과는 다르게 전극 내 공극이 잘 유지되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 전해질 분해 반응이 줄어들어 SEI의 추가적인 생성이 억제되었기 때문이다.

지금까지 결과를 토대로 nano-Si 전극에서의 비가역 반응 메커니즘을 정리하면 Figure 44과 같다. 실리콘의 큰 부피 변화로 인해 활물질 표면에 기계적인 스트레스가 작용하게 되는데, bulk-Si처럼 활물질 자체가 손상되는 않지만 실리콘 표면에 존재하는 SEI층이 파괴된다. 그 결과 SEI에 덮이지 않은 실리콘 표면이 드러나고, 이곳에서 전해질 분해 반응이 다시 일어나 새로운 SEI 층을 실리콘 표면 위에 생성시킨다. 사이클이 지나면서 SEI의 파괴와 재생성이 반복되고, 두꺼운 SEI 층이 실리콘 표면을 덮

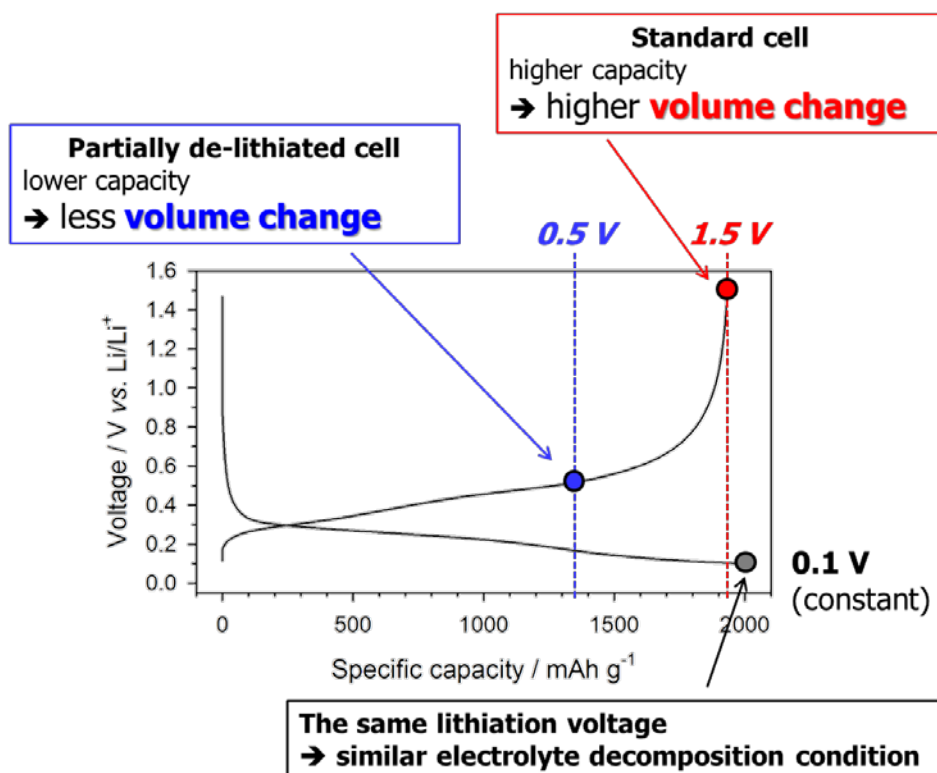


Figure 41. The effect of de-lithiation voltage cut-off control.

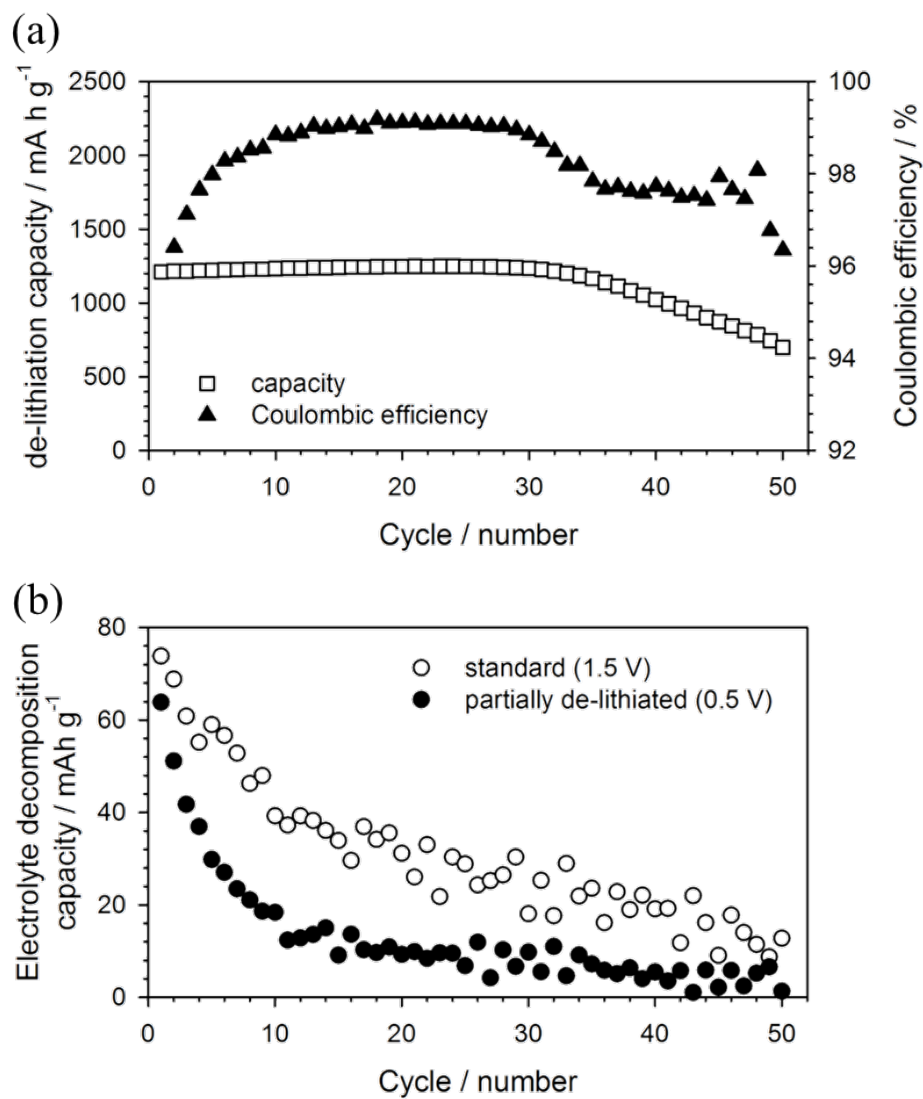


Figure 42. (a) The Coulombic efficiency and de-lithiation capacity of partially de-lithiated cell. (b) Electrolyte decomposition capacities of standard cell(white) and partially de-lithiated cell(black).

Partially de-lithiated cell

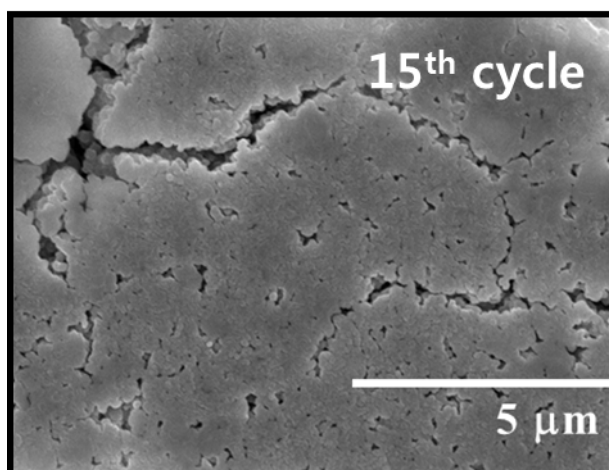


Figure 43. Cross sectional FE-SEM image of electrode of partially de-lithiated cell after the 15th cycle.

게 된다 이 과정은 초반 사이클(region I)동안 주로 발생하는 것으로 보인다. 표면에 생성된 SEI는 입자 사이에 존재하게 되는데,

입자의 부피 변화 과정에서 입자간 간격을 벌리는 역할을 할 수 있다. 또한 SEI 구성 성분은 전기적으로 부도체 특성을 나타내므로, 두꺼운 SEI 층이 형성 되면 전극 내 전자 전달 저항이 높아진다. 그 결과 부피가 수축하여 입자간 접촉이 약해지는 방전 말단 부분에서 전극의 전자 전달 저항이 급격하게 증가한다. 이에 따라 활물질 내에 삽입된 리튬 이온과 전자가 빠져 나오지 못 하는 리튬 트랩이 발생하게 되고, 쿨롱 효율이 급격하게 감소한다. 이러한 과정은 SEI 층이 어느 정도 두껍게 형성된 이후 (region II) 진행되는 것으로 보인다. 사이클이 지나 전극의 가역 용량이 감소하면, 실리콘의 부피 변화가 줄어들게 되므로, SEI에 가해지는 기계적 스트레스가 줄어들기 때문에 더 이상의 SEI 파괴가 억제되어 이후 사이클에서 전해질 분해가 줄어들고 리튬 트랩이 완화된다. 따라서 사이클 후반부(region III)에서는 쿨롱 효율이 상승하며 용량 감소 속도가 줄어들게 된다.

비교 실험을 통해 좁은 전압 범위에서 충 방전을 진행하여 SEI에 가해지는 기계적 스트레스를 줄이거나, FEC 첨가제를 이용하여 SEI의 기계적 물성을 개선하여 SEI의 파괴를 억제하면 nano-Si에서 나타나는 비가역 반응들은 상당히 억제된다는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 nano-Si의 비가역 반응을 억제하기 위해서는 기계적 스트레스에 의해 쉽게 파괴되지 않고 잘 견딜 수 있는 SEI를 만들 수 있는 전해질 첨가제의 개발이나, SEI 생성을 억제할 수 있도록 활물질 표면을 코팅하는 등의 연구가 필요하다.

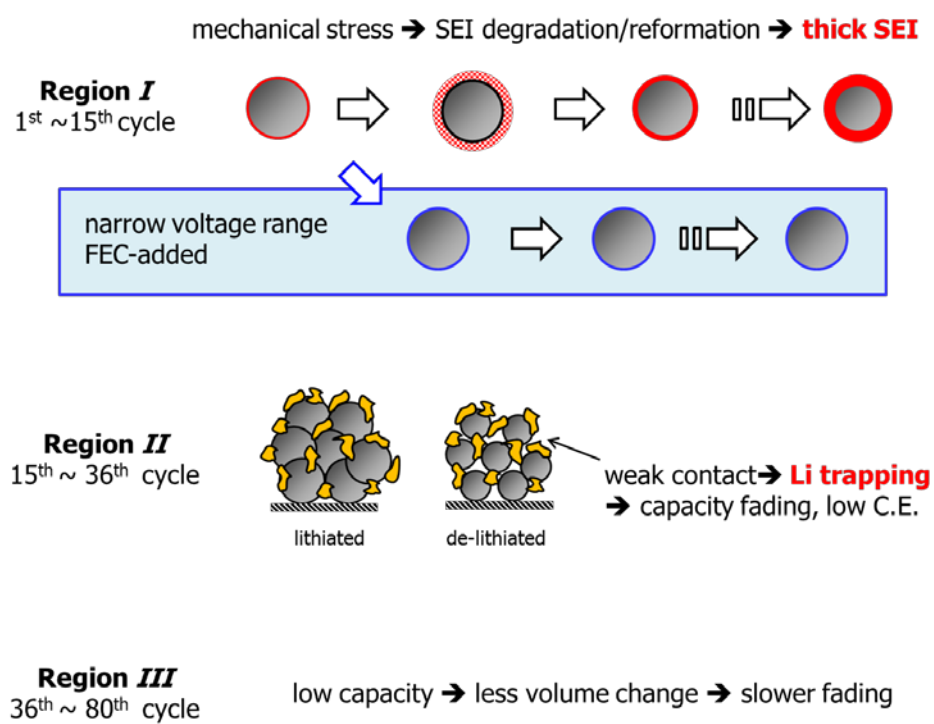


Figure 44. The irreversible mechanisms of nano-sized Si electrode.

5. 결 론

본 연구에서는 실리콘 기반 음극에서 매 사이클 발생하는 두 가지 종류의 비가역 반응 메커니즘을 자세히 분석하고 성능 개선을 위한 방안을 모색하였다.

먼저, 기존의 연구에서 전극의 비가역 반응 메커니즘을 자세히 분석하기 어려웠던 문제를 해결하기 위해, 매 사이클마다 비가역 용량을 전해질 분해 반응 용량과 리튬 트랩 용량으로 분리할 수 있는 계산 모델을 고안하였다. 계산 모델을 통해 비가역 용량 계산을 하기 위해서는 충 방전 용량과 충전 직후 전극의 충전 심도에 대한 정보가 필요하였다. 특히 매 사이클 달라지는 전극의 충전 심도를 측정하기 위해, 충전 말단의 QOCV를 측정하였고, 이를 용량 단위로 환산하기 위해 GITT profile을 이용하였다. 얻은 정보들을 이용하여 실제 매 사이클 발생하는 비가역 용량을 정량적으로 분리하는데 성공하였다.

완성된 계산 모델을 bulk-Si와 nano-Si에 적용하여 활물질의 입자 특성이 전극의 비가역 반응 메커니즘과 퇴화 거동에 미치는 영향을 확인하였다. 입자 크기가 큰 bulk-Si는 부피 변화에 의한 기계적 스트레스에 의해 활물질에 crack이 생성되거나 활물질이 깨지는 현상이 관찰되었다. 이 과정에서 실리콘 입자들이 전기적으로 고립되면서 초반 사이클 동안 많은 양의 리튬 트랩이 발생하였다. 그 결과 쿨롱 효율과 가역 용량이 빠르게 감소하였다. 가역 용량이 감소한 이후에는 실리콘의 부피 변화가 줄어들기 때문에, 실리콘 입자에 가해지는 기계적 스트레스가 줄어들게 되어, 리튬 트랩이 줄어들면서 쿨롱 효율이 다시 상승하는 hump behavior가 관찰되었다. Nano-Si에서는 작은 입자 크기 때문에 입자에 crack 발생이 억제되기 때문에 리튬 트랩이 상당히 줄어들었고, 쿨롱 효율이 높게 유지되

었다. 이를 통해 실리콘 전극의 비가역 용량을 줄이기 위해서는 기계적 스트레스에 의한 활물질의 손상을 줄일 수 있도록 입자 크기를 줄이거나 기계적 스트레스를 완화시킬 수 있는 buffer materials 등을 도입해야 한다는 결론을 얻을 수 있었다.

추가적으로 활물질과 전해질간 계면 특성이 비가역 반응 거동에 미치는 영향을 확인하기 위해 nano-Si 전극에서 FEC 첨가제 사용을 변수로 하여 비교 실험을 진행하였다. FEC 첨가제가 없을 때에는, 전해질 분해 반응에 의해 생성되는 SEI 층이 사이클 도중 가해지는 기계적인 스트레스에 견디지 못 하고 파괴된다. 그 결과 실리콘 표면이 다시 전해질에 노출되고, 그곳에서 전해질 분해가 일어나 새롭게 SEI 가 형성되는 과정이 반복된다. 반복되는 SEI 파괴와 재생성 과정에 의해 활물질 표면에 점차 두꺼운 SEI 층이 쌓이게 되어, 입자간 접촉이 악화되고 전극 내 전자 전달 저항이 증가한다. 특히 부피가 수축하는 방전 말단에서 전자 전달 저항이 급증하게 되므로 많은 양의 리튬 트랩이 발생하여 쿨롱 효율과 가역 용량이 급격히 감소한다. 가역 용량이 감소한 후에는 부피 변화가 줄어들어, SEI 의 파괴가 억제되기 때문에 이후 사이클에서는 전해질 분해와 리튬 트랩이 완화되고, 결과적으로 쿨롱 효율이 다시 상승한다. FEC 첨가제를 사용하면, 생성된 SEI 가 기계적 스트레스에 상대적으로 잘 견디기 때문에, 전해질 분해가 상당히 줄어든다. 따라서 활물질 표면에 SEI 층이 얇게 유지되어 리튬 트랩이 억제되며, 높은 쿨롱 효율을 나타낸다. 이 결과를 통해 실리콘 전극의 비가역 용량을 줄이기 위해서는 SEI 의 기계적 물성을 개선시킬 수 있는 첨가제의 개발이나 SEI 생성을 줄일 수 있는 코팅법의 개발이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서 고안한 계산 모델과 분석 방법을 기존의 분석법과 함께 적용한다면, 다양한 특성을 가지고 있는 실리콘 기반 음극에서 나타나는

전해질 분해와 리튬 트랩 반응을 분리하여 자세히 분석할 수 있을 것이라 기대된다. 이를 통해 각 전극의 비가역 반응의 주요 발생 원인을 이해할 수 있으며, 각각에 적합한 해결 방안을 찾아낼 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414 (2001) 359-367.
- [2] U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby, *Journal of Power Sources*, 163 (2007) 1003-1039.
- [3] K. Kang, Y.S. Meng, J. Bréger, C.P. Grey, G. Ceder, *Science*, 311 (2006) 977-980.
- [4] S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau, S. Martinet, *Journal of Power Sources*, 189 (2009) 344-352.
- [5] W.-J. Zhang, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 13-24.
- [6] J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, *Journal of Power Sources*, 68 (1997) 87-90.
- [7] M.N. Obrovac, V.L. Chevrier, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 11444-11502.
- [8] M.N. Obrovac, L.J. Krause, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007) A103-A108.
- [9] S.D. Beattie, D. Larcher, M. Morcrette, B. Simon, J.-M. Tarascon, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) A158-A163.
- [10] W.-J. Zhang, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 877-885.
- [11] M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochimica Acta*, 45 (1999) 31-50.
- [12] J.H. Ryu, J.W. Kim, Y.-E. Sung, S.M. Oh, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (2004) A306-A309.
- [13] I. Choi, M.J. Lee, S.M. Oh, J.J. Kim, *Electrochimica Acta*, 85 (2012) 369-376.
- [14] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, Y. Iwakoshi, *Journal of Power Sources*, 54 (1995) 99-102.
- [15] J.C. Burns, G. Jain, A.J. Smith, K.W. Eberman, E. Scott, J.P. Gardner, J.R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011) A255-A261.

- [16] A.J. Smith, J.C. Burns, D. Xiong, J.R. Dahn, Journal of The Electrochemical Society, 158 (2011) A1136-A1142.
- [17] S.R. Li, C.H. Chen, X. Xia, J.R. Dahn, Journal of The Electrochemical Society, 160 (2013) A1524-A1528.
- [18] S.R. Li, N.N. Sinha, C.H. Chen, K. Xu, J.R. Dahn, Journal of The Electrochemical Society, 160 (2013) A2014-A2020.
- [19] E. Peled, Journal of The Electrochemical Society, 126 (1979) 2047-2051.
- [20] M. Wachtler, J.O. Besenhard, M. Winter, Journal of Power Sources, 94 (2001) 189-193.
- [21] Q. Zhang, X. Xiao, W. Zhou, Y.-T. Cheng, M.W. Verbrugge, Adv. Energy Mater., 5 (2015) n/a-n/a.
- [22] H. Park, T. Yoon, Y. Kim, J.G. Lee, J. Kim, H.-s. Kim, J.H. Ryu, J.J. Kim, S.M. Oh, Journal of The Electrochemical Society, 162 (2015) A892-A896.
- [23] J.G. Lee, J. Kim, H. Park, J.B. Lee, J.H. Ryu, J.J. Kim, S.M. Oh, Journal of The Electrochemical Society, 162 (2015) A1579-A1584.
- [24] T. Yoon, C.C. Nguyen, D.M. Seo, B.L. Lucht, Journal of The Electrochemical Society, 162 (2015) A2325-A2330.
- [25] D. Guyomard, J.-M. Tarascon, Advanced Materials, 6 (1994) 408-412.
- [26] S. Megahed, B. Scrosati, Journal of Power Sources, 51 (1994) 79-104.
- [27] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, Advanced Materials, 10 (1998) 725-763.
- [28] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, L.C. Klein, Journal of The Electrochemical Society, 143 (1996) 1114-1123.
- [29] O. Tsutomu, M. Yoshinari, Chemistry Letters, 30 (2001) 642-643.
- [30] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, Journal of Power Sources, 119–121 (2003) 171-174.

- [31] Y. Xia, M. Yoshio, Journal of The Electrochemical Society, 143 (1996) 825-833.
- [32] D.H. Jang, Y.J. Shin, S.M. Oh, Journal of The Electrochemical Society, 143 (1996) 2204-2211.
- [33] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Journal of The Electrochemical Society, 144 (1997) 1188-1194.
- [34] M. Inaba, Z. Siroma, A. Funabiki, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Mizutani, M. Asano, Langmuir, 12 (1996) 1535-1540.
- [35] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Angewandte Chemie, 115 (2003) 4335-4338.
- [36] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, T. Abe, Z. Ogumi, Journal of Materials Chemistry, 14 (2004) 1754-1758.
- [37] T. Placke, V. Siozios, R. Schmitz, S.F. Lux, P. Bieker, C. Colle, H.W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, Journal of Power Sources, 200 (2012) 83-91.
- [38] N. Kambe, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, S. Basu, A.R. McGhie, J.E. Fischer, Materials Science and Engineering, 40 (1979) 1-4.
- [39] X.Y. Song, K. Kinoshita, T.D. Tran, Journal of The Electrochemical Society, 143 (1996) L120-L123.
- [40] T. Zheng, J.R. Dahn, Synthetic Metals, 73 (1995) 1-7.
- [41] A. Mabuchi, TANSO, 1994 (1994) 298-306.
- [42] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, M. Endo, Science, 264 (1994) 556-558.
- [43] S. Wang, Y. Matsumura, T. Maeda, Synthetic Metals, 71 (1995) 1759-1760.
- [44] T. Ohzuku, T. Kodama, T. Hirai, Journal of Power Sources, 14 (1985) 153-166.
- [45] T.-F. Yi, L.-J. Jiang, J. Shu, C.-B. Yue, R.-S. Zhu, H.-B. Qiao, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71 (2010) 1236-1242.

- [46] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995) 1431-1435.
- [47] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Nature*, 407 (2000) 496-499.
- [48] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, J.-M. Tarascon, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) A1212-A1217.
- [49] P.L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.M. Tarascon, *Nat Mater*, 5 (2006) 567-573.
- [50] L. Li, R. Jacobs, P. Gao, L. Gan, F. Wang, D. Morgan, S. Jin, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2016) 2838-2848.
- [51] M.N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (2004) A93-A96.
- [52] M.T. McDowell, S.W. Lee, W.D. Nix, Y. Cui, *Advanced Materials*, 25 (2013) 4966-4985.
- [53] X. Su, Q. Wu, J. Li, X. Xiao, A. Lott, W. Lu, B.W. Sheldon, J. Wu, *Adv. Energy Mater.*, 4 (2014) n/a-n/a.
- [54] T.D. Hatchard, J.R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) A838-A842.
- [55] L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahn, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (2001) A137-A140.
- [56] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 547-549.
- [57] J. Cho, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 4009-4014.
- [58] T. Song, J. Xia, J.-H. Lee, D.H. Lee, M.-S. Kwon, J.-M. Choi, J. Wu, S.K. Doo, H. Chang, W.I. Park, D.S. Zang, H. Kim, Y. Huang, K.-C. Hwang, J.A. Rogers, U.

- Paik, *Nano Letters*, 10 (2010) 1710-1716.
- [59] H. Wu, G. Chan, J.W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M.T. McDowell, S.W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, Y. Cui, *Nat Nano*, 7 (2012) 310-315.
- [60] S.A. Klankowski, R.A. Rojas, B.A. Cruden, J. Liu, J. Wu, J. Li, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 1055-1064.
- [61] Z. Wen, G. Lu, S. Mao, H. Kim, S. Cui, K. Yu, X. Huang, P.T. Hurley, O. Mao, J. Chen, *Electrochemistry Communications*, 29 (2013) 67-70.
- [62] J. Chang, X. Huang, G. Zhou, S. Cui, P.B. Hallac, J. Jiang, P.T. Hurley, J. Chen, *Advanced Materials*, 26 (2014) 758-764.
- [63] J. Yang, Y.-X. Wang, S.-L. Chou, R. Zhang, Y. Xu, J. Fan, W.-x. Zhang, H. Kun Liu, D. Zhao, S. Xue Dou, *Nano Energy*, 18 (2015) 133-142.
- [64] Z. Lu, N. Liu, H.-W. Lee, J. Zhao, W. Li, Y. Li, Y. Cui, *ACS Nano*, 9 (2015) 2540-2547.
- [65] Y. Li, K. Yan, H.-W. Lee, Z. Lu, N. Liu, Y. Cui, *Nature Energy*, 1 (2016) 15029.
- [66] T. Kim, S. Park, S.M. Oh, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006) 1461-1467.
- [67] J.-H. Kim, H.-J. Sohn, H. Kim, G. Jeong, W. Choi, *Journal of Power Sources*, 170 (2007) 456-459.
- [68] Y.-S. Hu, R. Demir-Cakan, M.-M. Titirici, J.-O. Müller, R. Schlögl, M. Antonietti, J. Maier, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 1645-1649.
- [69] A. Veluchamy, C.-H. Doh, D.-H. Kim, J.-H. Lee, D.-J. Lee, K.-H. Ha, H.-M. Shin, B.-S. Jin, H.-S. Kim, S.-I. Moon, C.-W. Park, *Journal of Power Sources*, 188 (2009) 574-577.
- [70] B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roué, D. Guyomard, *Electrochemistry*

Communications, 9 (2007) 2801-2806.

[71] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C.F. Huebner, T.F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin, ACS Applied Materials & Interfaces, 2 (2010) 3004-3010.

[72] I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, G. Yushin, Science, 334 (2011) 75-79.

[73] C. Erk, T. Brezesinski, H. Sommer, R. Schneider, J. Janek, ACS Applied Materials & Interfaces, 5 (2013) 7299-7307.

[74] C. Wang, H. Wu, Z. Chen, M.T. McDowell, Y. Cui, Z. Bao, Nat Chem, 5 (2013) 1042-1048.

[75] J. Song, M. Zhou, R. Yi, T. Xu, M.L. Gordin, D. Tang, Z. Yu, M. Regula, D. Wang, Advanced Functional Materials, 24 (2014) 5904-5910.

[76] S. Klamor, M. Schroder, G. Brunklaus, P. Niehoff, F. Berkemeier, F.M. Schappacher, M. Winter, Physical Chemistry Chemical Physics, 17 (2015) 5632-5641.

[77] N.-S. Choi, K.H. Yew, K.Y. Lee, M. Sung, H. Kim, S.-S. Kim, Journal of Power Sources, 161 (2006) 1254-1259.

[78] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G.A. Roberts, I.C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, Langmuir, 28 (2011) 965-976.

[79] Z. Du, S. Zhang, T. Jiang, R. Lin, J. Zhao, Electrochimica Acta, 74 (2012) 222-226.

[80] R. Elazari, G. Salitra, G. Gershinsky, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach, Journal of The Electrochemical Society, 159 (2012) A1440-A1445.

[81] M. Nie, D.P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, B.L. Lucht, The Journal of Physical Chemistry C, 117 (2013) 13403-13412.

- [82] K. Schroder, J. Avarado, T.A. Yersak, J.C. Li, N. Dudney, L.J. Webb, Y.S. Meng, K.J. Stevenson, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 5531-5542.
- [83] C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Björefors, K. Edström, T. Gustafsson, *Chemistry of Materials*, 27 (2015) 2591-2599.
- [84] B.V. Ratnakumar, M.C. Smart, S. Surampudi, *Journal of Power Sources*, 97–98 (2001) 137-139.
- [85] H. Yang, K. Kwon, T.M. Devine, J.W. Evans, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000) 4399-4407.
- [86] H.-H. Lee, Y.-Y. Wang, C.-C. Wan, M.-H. Yang, H.-C. Wu, D.-T. Shieh, *J Appl Electrochem*, 35 (2005) 615-623.
- [87] S. Park, J. Heon Ryu, S.M. Oh, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011) A498-A503.
- [88] X.H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S.X. Mao, T. Zhu, J.Y. Huang, *ACS Nano*, 6 (2012) 1522-1531.
- [89] I. Ryu, J.W. Choi, Y. Cui, W.D. Nix, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59 (2011) 1717-1730.
- [90] H. Park, T. Yoon, J. Mun, J.H. Ryu, J.J. Kim, S.M. Oh, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2013) A1539-A1543.
- [91] P. van der Heide, *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices*, Wiley 2011.
- [92] M.P. Seah, *Surface and Interface Analysis*, 9 (1986) 85-98.
- [93] B. Philippe, R. Dedryvère, J. Allouche, F. Lindgren, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 1107-1115.
- [94] Y. He, H. Hu, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 23565-23572.
- [95] A. Tokranov, R. Kumar, C. Li, S. Minne, X. Xiao, B.W. Sheldon, *Adv. Energy*

Mater., 6 (2016) 1502302-n/a.

[96] C. Pereira-Nabais, J. Światowska, A. Chagnes, A. Gohier, S. Zanna, A. Seyeux, P. Tran-Van, C.-S. Cojocaru, M. Cassir, P. Marcus, The Journal of Physical Chemistry C, 118 (2014) 2919-2928.

[97] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G.A. Roberts, I.C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, Langmuir, 8 (2011) 965-976.

[98] C.C. Nguyen, B.L. Lucht, Journal of The Electrochemical Society, 161 (2014) A1933-A1938.

6. 부록 : SiO 음극의 첫 사이클 비가역 용량 억제

6.1. 서론

Silicon monoxide(SiO)는 첫 사이클 충전 과정에서 다음과 같은 conversion 반응을 통해 순수한 실리콘과 다양한 Li-silicates로 나뉜다 [1, 2]. 이렇게 생성된 Li-silicates는 충 방전 과정에서 실리콘이 부피 변화를 겪을 때 기계적인 스트레스를 완화 시키는 buffer matrix로 작용한다. 따라서 SiO 전극은 순수한 실리콘 전극에 비해 우수한 수명 특성을 나타낸다. 하지만 Li-silicates는 가역적으로 방전되지 않기 때문에, Li-silicates가 생성되는 첫 사이클에서 매우 큰 비가역 용량이 나타나고, 그 결과 완전지의 용량이 크게 감소하는 문제가 나타난다. 본 연구에서는 SiO 전극에서 나타나는 첫 사이클 비가역 용량을 줄이기 위해 Li-silicates의 낮은 전기화학적 활성을 증가시키는 연구를 진행하였다. 이를 위해 코발트(Co)금속을 볼밀을 통해 SiO와 섞어주었다. 첫 사이클 충 방전 용량과 반응 전압 곡선을 통해 달라진 전기화학적 특성을 확인하였고, 분광학적 방법을 통해 가역성 개선 원인을 분석하였다.

6.2. 실험 방법

6.2.1. SiO와 Co-SiO 활물질 제조

SiO 와 코발트를 섞어주기 위해 Planetary type의 볼밀(FRITSCH, Pulverisette 7)을 이용하였다. 1.0 g 의 SiO(Sigma Alrdich), 1.0 g 의 코발트 (Sigma Aldrich), 30 g 의 Zirconia ball 을 Zirconia 용기에 함께 넣어준 후,

500 rpm 의 회전속도로 1 시간 동안 볼밀 하였고, 얻은 혼합물을 “Co-SiO” 라고 명명하였다. 비교 실험을 위해 2.0 g 의 SiO 분말을 30 g 의 Zirconia ball 과 섞어 같은 방법으로 볼밀을 진행하였다. 티타늄(Ti, Sigma Aldrich), 니켈(Ni, Sigma Aldrich) 역시 같은 금속/SiO/ball 무게비로 같은 볼밀 조건 하에서 볼밀 하였고, 각각 볼밀한 시료를 “Ti-SiO”, “Ni-SiO”라고 명명하였다. Co-SiO의 경우 코발트 비율에 따른 용량과 쿨롱 효율의 변화를 확인 하기 위해 코발트와 SiO, Zirconia ball의 비율을 (Table 2)과 같이 변화시켜 가며 시료를 준비하였다. 이 때 볼밀 과정에서 시료에 가해지는 에너지를 최대한 비슷하게 유지하기 위해, 시료와 ball의 무게 비율은 항상 1:15로 유지하였다.

6.2.2. 전극 제조

활물질의 전기화학 테스트를 진행하기 위해 본 논문에서 제조한 전극과 같은 방식으로 활물질:도전재:Li-PAA의 무게 비가 7:2:1 이 되도록 복합 전극을 제조하였다. 건조된 전극을 압착한 후 지름 1.1 cm 의 원형으로 자르고, 전극 내 수분을 최대한 제거하기 위해 120°C 진공에서 10 시간 동안 건조시킨 후 Ar이 채워진 글러브 박스에서 보관하였다.

6.2.3. 전기화학 셀 제작

이전과 같은 방식으로 전기화학 셀 구성을 위해 2032 coin-type half cell 을 제작하였다. 전해질의 경우 FEC-added electrolyte (1.3 M LiPF₆ in EC:FEC:DEC = 5:25:70 (v/v/v)) 를 사용하였다.

Table 2. The mass of SiO, Co, and zirconia ball to prepare various Co-SiO having different Co/SiO ratio.

	SiO (g)	Co (g)	ZrO₂ ball (g)
SiO (Co 0 %)	2.0	0	30
Co-SiO (Co 50 %)	1.0	1.0	30
Co 20 %	1.6	0.4	30
Co 10 %	1.8	0.2	30
Co 5 %	1.9	0.1	30

6.2.4. 전기화학 테스트

충방전기(Wonatech, WBCS-3000)를 이용하여 충 방전 테스트를 진행하였다. SiO와 Co-SiO 전극 모두 첫 번째 사이클의 반응을 자세히 관찰하기 위해 별도의 pre-cycling 과정 없이 100 mA g^{-1} 의 전류밀도로 충 방전을 진행하였다. 전극을 최대한 충전시키기 위해, 충전 전압이 $0.005 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 이하가 되면 $0.005 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 의 일정 전압을 가해주었고, 전류 밀도가 10 mA g^{-1} 이하가 되면 충전을 종료하였다. 방전은 $3.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 까지 해 주었다. 매 사이클 충 방전 말단에서 10 분간의 휴지 시간을 주었다. Ti-SiO, Ni-SiO 전극 역시 같은 조건으로 충 방전 테스트 하였다.

셀의 내부 저항(internal resistance)을 측정하기 위해 첫 사이클에서 GITT 실험을 수행하였다. 100 mA g^{-1} 의 전류 밀도를 5 분간 인가하고 30 분간의 휴지 시간을 주었다. Internal resistance를 구하기 위해 QOCV와 CCV의 차이를 인가한 전류로 나누어주었다.

6.2.5. 사용 기기

실험에 사용한 활물질의 결정학적 구조 분석을 위해 D8 advance diffractometer(Bruker)를 이용하여 X-ray diffraction 실험을 진행하였다. 또한, 활물질의 형상(morphology)을 확인하기 위해 field-emission scanning electron microscope(FE-SEM, JSM-6700F, JEOL)를 이용하였다. 활물질의 화학적 상태를 확인하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, Sigma probe, Thermo) 분석을 진행하였다. 이때 샘플 표면에 흡착된 hydrocarbon (C-H)의 peak의 binding energy를 285 eV 로 기준을 잡아 실험값을 보정해 주었다. 활물질의 signal만을 분석에 사용하기 위해 Ar-ion beam을 이용하여 1 시

간 동안 etching 하여 SEI를 제거한 후 XPS spectra를 분석하였다. Co-SiO₂에서 충 방전 도중의 코발트 금속의 산화수 변화를 분석하기 위해 Pohang light source(PLS)를 이용하여 Co K-edge 부근에서 X-ray absorption spectroscopy(XAS) 실험을 진행하였다.

6.3. 결과 및 토의

SiO 전극의 첫 사이클 비가역 반응을 개선시키기 위해 불밀을 통해 SiO와 코발트 입자를 섞어주었다. Figure 45a, b를 보면 불밀 전 SiO는 5 ~ 20 μm 정도의 입자 크기를 나타내었고 코발트는 5 μm 정도의 입자가 자성에 의해 둥글게 뭉쳐 약 100 μm 의 이차 입자를 형성하고 있음을 알 수 있다. 불밀 후에는 입자가 잘게 깨지고 섞여있는 것을 확인할 수 있다 (Figure 45c, d). 불밀 전 후의 물질의 결정 구조를 확인하기 위해 XRD 실험을 진행한 결과, 불밀 전 후의 눈에 띄는 결정 구조의 변화는 발견되지 않았다(Figure 46). Figure 46에 나타난 Co-SiO의 XRD spectra를 보면, 코발트 금속의 결정구조가 그대로 유지되며, 새로운 화합물의 peak는 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 불밀 시간이 1 h로 길지 않았음을 감안하면, 두 물질이 불밀 후에 단순히 섞여있고 화학반응에 의해 새로운 화합물을 형성하지 않았을 것으로 추정된다.

불밀을 통해 만들어 준 Co-SiO의 전기화학 특성을 확인하기 위해 충방전 실험을 진행하였다. Figure 47을 보면 SiO와 비교해 볼 때 Co-SiO 전극에서 비가역 용량이 큰 폭으로 감소한 것을 알 수 있다. 비가역 용량이 감소하기 위해서는 충전 용량 대비 방전 용량의 비율이 올라가야 한다. 따라서 SiO와 Co-SiO의 충방전 용량을 비교하여 실제 어떠한 변화가 있었는지 알아볼 필요가 있다. 하지만 Co-SiO에 존재하는 코발트가 전극 질량을 증가시켜 전극의 무게당 용량(specific capacity)를 감소시키기 때문에 Figure 47에 나타난 용량을 단순 비교한다면, Co-SiO에서 용량의 변화가 어떤 식으로 일어났는지 정확히 알기 어렵다. 이 문제를 해결하기 위해 각 전극의 첫 사이클 용량을 SiO 무게로 나누어 같은 양의 SiO에서 발현되는 용량을 Table 3에 비교하였다. Table 3을 보면 Co-SiO에서 SiO 무게당

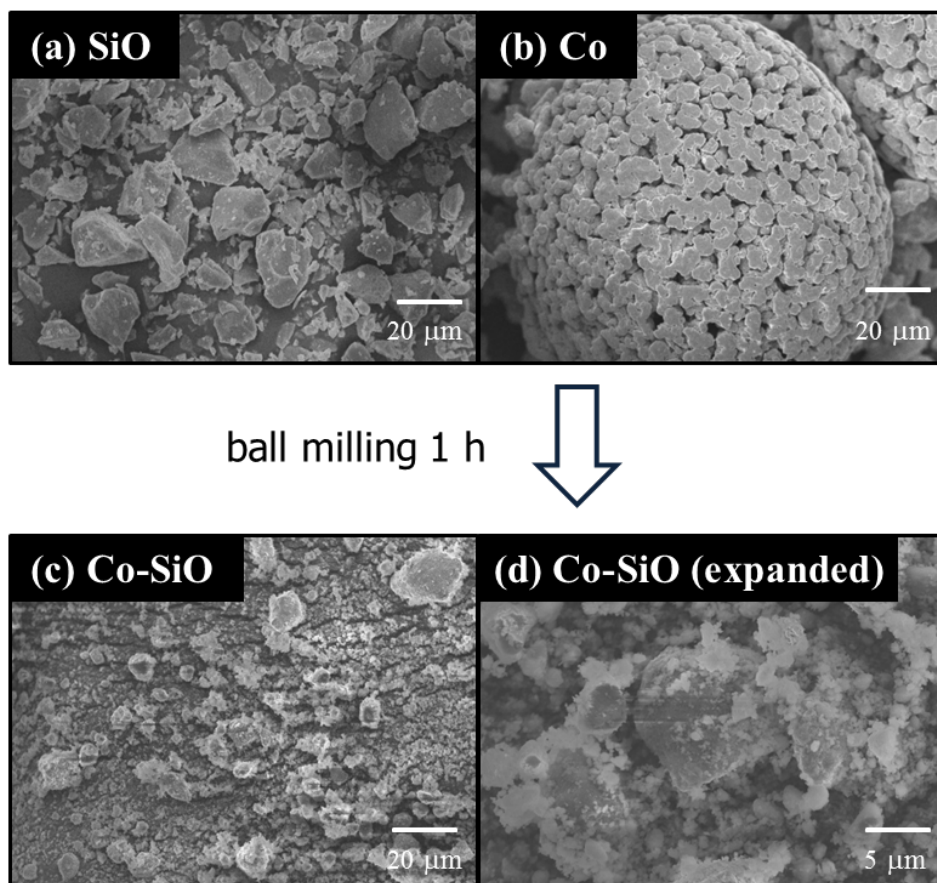


Figure 45. FE-SEM images of SiO and Co powders before and after ball milling. (a) SiO and (b) Co before ball milling. (c) Co-SiO after ball milling and (d) its expanded view.

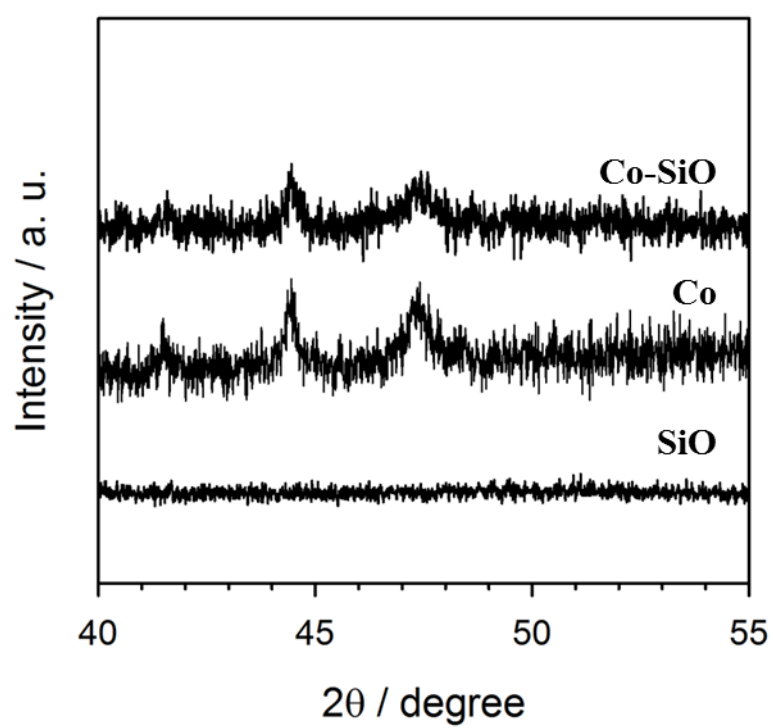


Figure 46. XRD spectra of SiO, Co, and ball milled Co-SiO powders.

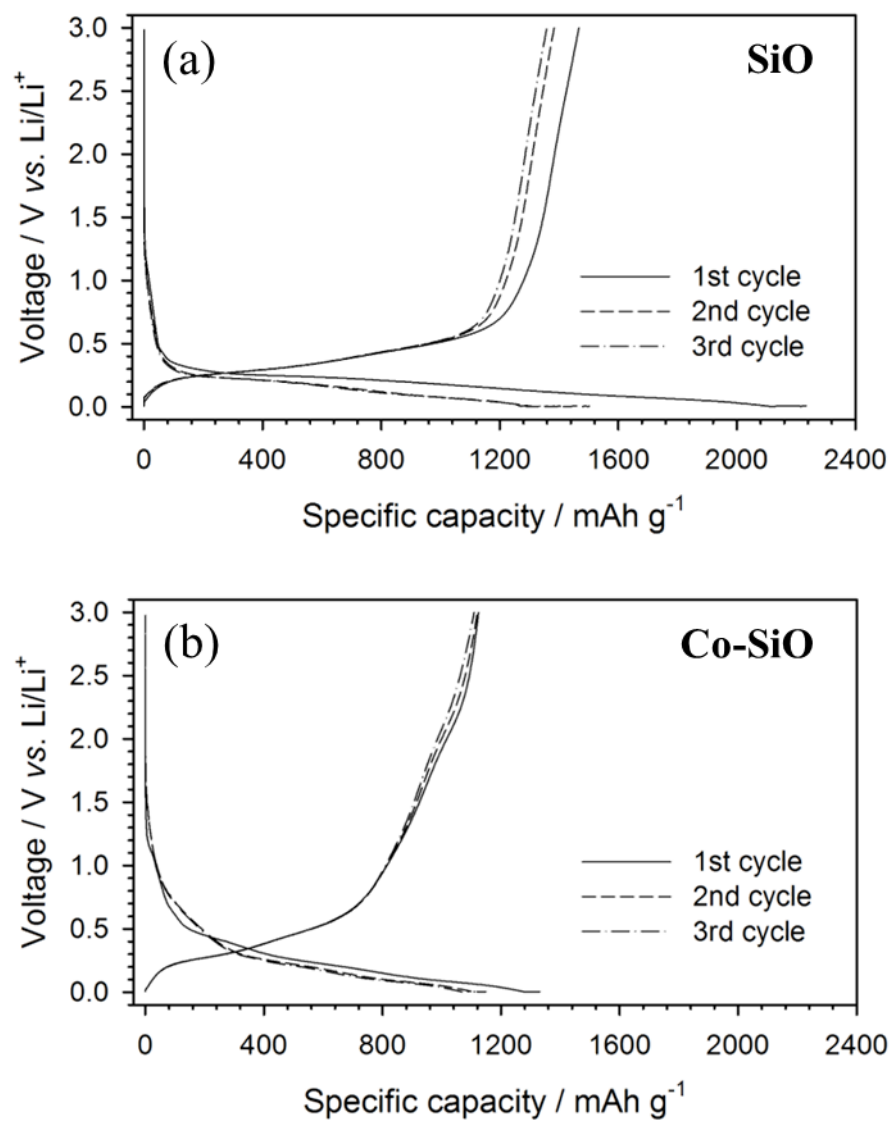


Figure 47. The voltage profiles of (a) SiO and (b) Co-SiO.

Table 3. Lithiation, de-lithiation capacities and the Coulombic efficiencies of SiO and Co-SiO electrodes in the first cycle.

electrode	lithiation capacity (mA h g _{SiO} ⁻¹)	de-lithiation capacity (mA h g _{SiO} ⁻¹)	Coulombic efficiency (%)
SiO	2234	1468	65.7
Co-SiO	2463	2080	84.4

발현되는 충전 용량과 방전 용량이 모두 증가하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 방전 용량의 증가가 충전 용량의 증가에 비해 약 세배 가량 더 많다는 것을 통해 쿨롱 효율의 향상이 방전 용량의 증가로 인해 이루어졌다는 것을 알 수 있다. 이는 처음 의도했던 대로 코발트에 의해 SiO의 conversion 반응의 가역성이 향상되었고, SiO에서 발현되는 방전 용량이 증가한 것으로 추정된다.

이러한 추측을 확인해보기 위해 코발트의 무게 비율을 다르게 하여 다양한 조성의 Co-SiO를 제조한 후, 첫 사이클 방전 용량과 쿨롱 효율을 비교해 보았다. 만약 Co-SiO의 쿨롱 효율 향상이 코발트에 의해 일어났다면, 코발트의 양이 많아질수록 그 효과는 커지게 될 것이다. Figure 48를 보면 실제로 코발트 함량이 높아질수록 쿨롱 효율이 점차 높아지는 것을 확인할 수 있다. 이를 볼 때 코발트에 의해 SiO의 conversion 반응의 가역성이 향상되어 방전이 더 잘 되고 있다는 것을 알 수 있다. Figure 48에 나타난 첫 사이클 방전 용량의 변화를 살펴 보면 방전 용량의 향상을 직접 확인할 수 있다. 회색 막대그래프로 표시한 SiO 무게당 방전 용량이 코발트 함량이 늘어날수록 점차 증가하는 것을 볼 때, 코발트에 의해 SiO의 방전이 더 많이 일어나는 것을 알 수 있다. 하지만 검은색 막대그래프에서 알 수 있듯이, 전극 전체 무게당 방전 용량은 코발트 함량이 증가함에 따라 점차 증가하다가, 10 % 이상이 되면 다시 감소하게 된다. 이는 코발트가 SiO의 방전 용량을 늘려주지만, 전극의 무게 역시 증가시키기 때문이다. 따라서 코발트가 너무 많이 존재하게 되면, SiO의 방전 용량이 늘어나는 효과 보다 전극의 무게가 증가하는 효과가 더 커지게 되면서 전극 전체 무게당 용량이 감소하는 것이다. Figure 48를 보면, 코발트의 무게비가 약 10 % 정도일 때가 가장 많은 용량을 낼 수 있는 최적의 조성이라는 것을 알 수 있다.

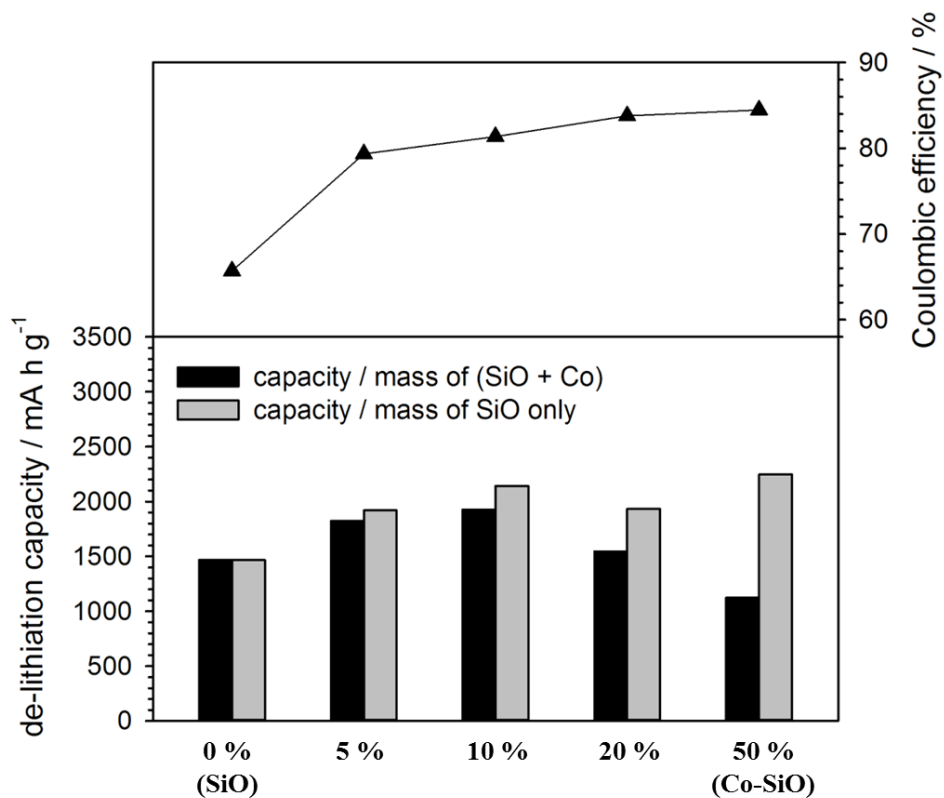


Figure 48. The first cycle Coulombic efficiencies, de-lithiation capacities divided by total mass of total active materials (SiO, Co) (black bar) and de-lithiation capacities divided by mass of SiO (gray bar) in the SiO and Co-SiO electrodes having different Co content.

Co-SiO에서 나타난 SiO의 첫 사이클 가역성 증가 원인을 알아보기 위해 충 방전 전압 곡선을 확인해 보았다. Figure 47에 나타난 Co-SiO의 전압 곡선을 살펴보면 SiO와 비교했을 때 두 가지 특이한 차이를 확인할 수 있다. 먼저 충전 전압 곡선에서, 초반부의 반응이 0.3 V (vs. Li/Li⁺) 이상에서 진행되는 것을 알 수 있다. SiO의 경우 충전 초반부에는 비가역적인 conversion 반응이 일어나게 되는데, 일반적으로 0.25 V (vs. Li/Li⁺)에서 반응이 진행된다고 알려져 있으며, Figure 47a에서도 이를 확인할 수 있다. Co-SiO 역시 충전 초반부에 conversion 반응이 일어날 것으로 예상되는데, 반응 전압이 증가했다는 것은 전극의 전기화학적 특성에 차이가 발생했음을 암시한다. 두 번째 차이점은 Co-SiO에서 방전 곡선의 기울기가 0.7 V (vs. Li/Li⁺) 이후에 상당히 낮아진다는 것이다. 이는 0.7 V (vs. Li/Li⁺) 이상의 전압 영역에서 더 많은 양의 방전 용량이 발현되고 있다는 것을 의미한다. 이를 볼 때, 앞서 확인한 방전 용량의 큰 증가는 이 부분의 추가적인 용량 발현과 연관이 있는 것으로 추정된다. 이러한 전압 곡선의 변화는 Figure 49와 Figure 50에 나타난 dQ/dV plot들을 통해 보면 더 확실하게 구별된다. Figure 49의 충전 dQ/dV를 보면, Co-SiO 전극에서는 SiO 전극에서 발견되는 0.25 V (vs. Li/Li⁺)의 큰 반응 peak(회색 화살표)가 상당히 줄어들고, 0.4 V (vs. Li/Li⁺) 근처에 새로운 반응 peak(검정색 화살표)가 나타난 것을 알 수 있다. 이것은 마치 0.25 V (vs. Li/Li⁺)의 충전 반응의 일부가 0.4 V (vs. Li/Li⁺)로 옮겨간 것처럼 보인다. 이러한 변화와는 달리 0.25 V (vs. Li/Li⁺) 아래의 리튬과 실리콘의 합금 반응에 해당하는 peak은 큰 변화 없이 두 셀에서 유사하게 나타난다.

앞서 서술했듯이, SiO에서 나타나는 0.25 V (vs. Li/Li⁺) 근방의 충전 반응 peak은 conversion 반응에 관련된 것이다. Figure 49의 전압 곡선 변화는 이 반응이 조금 더 높은 전압에서 일어나고 있다는 것을 보여준다. 반응

전압이 이처럼 이동한다는 것은 해당 반응의 열역학적(thermodynamic) 혹은 동역학적(kinetic) 특성에 변화가 있었다는 것을 의미한다. 열역학적인 전압 변화는 반응물이나 생성물의 에너지 준위가 변화하여 반응 전 후의 자유 에너지 변화가 달라지는 것을 의미한다 (식 6). 동역학적인 특성은 전극의 전자 전달 저항, SEI의 이온 전도도, 활물질의 전하 전달 저항(charge transfer resistance)등을 의미한다. 반응의 열역학적 전압이 달라지지 않더라도 저항에 의한 전압 강하로 인해 전류가 인가될 때 나타나는 실제 전극 전위(closed circuit voltage)를 변화시킬 수 있다. 충전 반응에서 동역학적인 특성 변화에 의해 전압이 상승했다는 것은 전극 내부 저항(internal resistance)이 줄어 전류에 의한 전압 강하가 덜 일어났다고 볼 수 있다. 전압 곡선이 주는 정보만으로는 두 가지 중 어떤 원인에 의해 conversion 반응의 전압이 이동하였는지는 알 수 없지만, 더 높은 쪽으로의 전압 이동은 이 반응이 조금 더 쉽게 일어나고 있다는 것을 의미한다. 이에 대한 분석은 이 장의 뒷부분에서 자세히 다룰 것이다.

충전 과정에서 발생한 conversion 반응의 변화는 방전 과정에도 영향을 미친 것으로 보인다. Figure 50에 나타난 Co-SiO₂의 방전 곡선을 보면 0.7 V (vs. Li/Li⁺) 이상의 전압영역에서 매우 넓게 퍼져있는 반응 peak이 잘 나타나 있다. 이 구간에서 SiO₂의 dQ/dV plot을 보면 거의 용량이 발현되지 않는 것을 알 수 있으며, 이를 볼 때 추가적인 방전 반응이 이 구간에서 나타나며, 높은 쿨롱 효율의 원인이 됨을 알 수 있다. 특이한 것은, Co-SiO₂를 0.3 V (vs. Li/Li⁺)까지만 충전한 후 방전을 하여도 비슷한 전압 영역에서 방전 용량이 발현된다는 것이다. 게다가 0.3 V (vs. Li/Li⁺) 충전 셀이 이 전압 영역에서 발현하는 용량(dQ/dV plot의 면적)은 같은 전압 영역에서 Co-SiO₂와 SiO₂가 발현하는 용량 차이(각 각의 dQ/dV plot의 면적 차이)와 유사하다. 이를 볼 때, 충전 시 0.4 V (vs. Li/Li⁺)에서 일어난 conversion 반응에

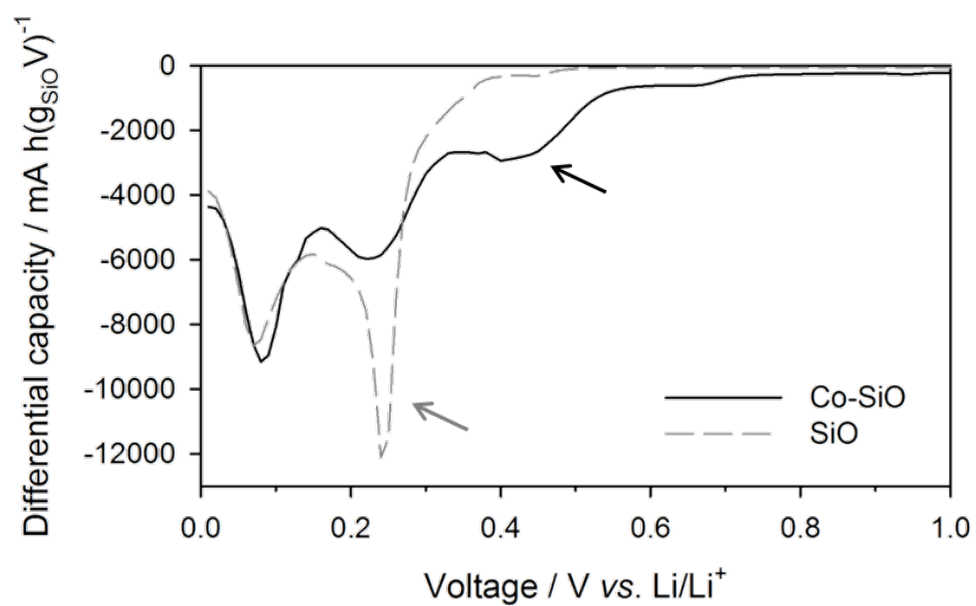


Figure 49. . dQ/dV plots of Co-SiO and SiO in the first lithiation.

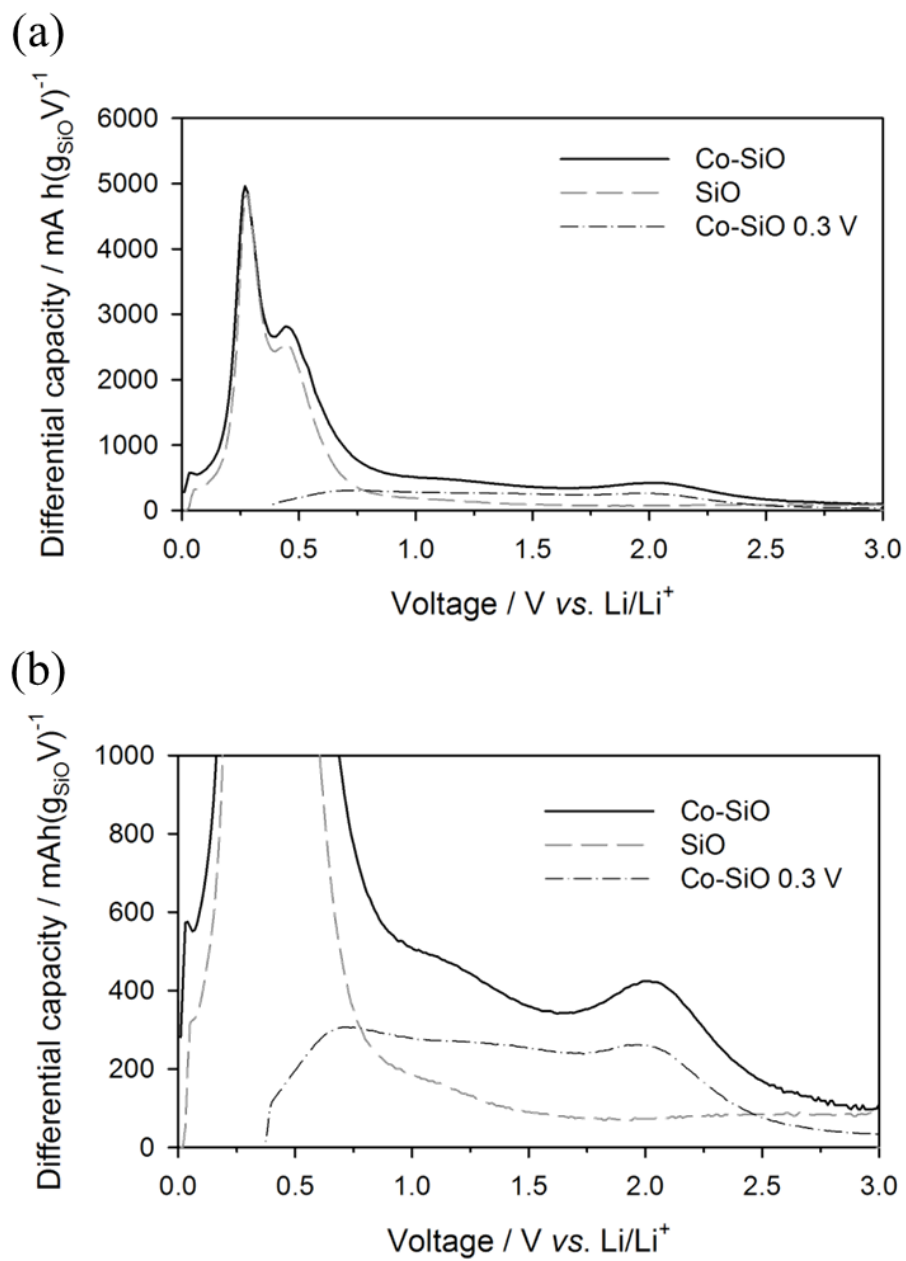


Figure 50. (a) dQ/dV plots of Co-SiO and SiO in the first de-lithiation and (b) expanded view of (a).

서 활물질에 삽입된 리튬 이온과 전자가 0.7 V (vs. Li/Li⁺) 이상에서 방전되는 것으로 추정된다.

SEI가 전기화학적으로 활성을 띄지 않는다고 가정하였을 때, 0.7 V (vs. Li/Li⁺) 이상에서 일어나는 방전 반응에서 리튬 이온은 conversion 반응에서 생성된 Li-silicate로부터 빠져나가는 것이 유력하다. 하지만 부분적인 전하 균형(charge equivalency)을 맞추기 위해 동시에 전자가 같이 빠져나가야 하는데, 이 과정에서 전자를 제공해주는 redox center가 전자를 잃고 산화되어야 한다. Conversion 반응이 일어난 직후 Co-SiO 전극에서 redox center로 작용할 수 있는 원소는 코발트와 Li-silicate에 존재하는 실리콘 두 가지가 있다. Figure 51에 도시된 충 방전에 따른 Co K-edge XAS 결과를 보면, 코발트의 화학적 상태가 충 방전 과정에서 변하지 않으며 금속 상태로 존재한다는 것을 알 수 있다. 이를 볼 때, 코발트는 충 방전 과정에서 전자를 받아들이거나 제공하는 redox center로 작용하지 않는다는 것을 알 수 있다. 따라서 0.7 V (vs. Li/Li⁺) 이상에서의 방전 반응에 전자를 제공하는 것은 Li-silicate 내의 실리콘 원자일 것이다. 결과적으로 Co-SiO에서 일어나는 추가적인 방전 반응은 리튬 이온과 전자가 Li-silicate에서 빠져나오므로, conversion 반응의 역 반응(de-conversion 반응)이라고 할 수 있으며, 이를 통해 Co-SiO의 conversion 반응은 SiO에 비해 가역성이 상당히 높아졌다는 것을 알 수 있다. 또한 코발트는 충 방전 과정에서 전기화학 반응에 직접 참여하지는 않지만, 금속 상태로 남아있으면서 SiO의 conversion 반응의 가역성을 높이는 역할을 하는 것으로 보인다. 비슷한 맥락에서, 충전 과정에서 나타나는 conversion 반응의 전압 상승 결과를 볼 때 코발트는 conversion 반응 역시 촉진시킬 수 있는 것으로 추정된다. 하지만 0.7 V 아래의 비 합금화 반응(de-alloying reaction)의 전압 곡선은 두 셀에서 거의 유사하며, Figure 49에서 나타난 0.25 V 이하의 합금화 반응이

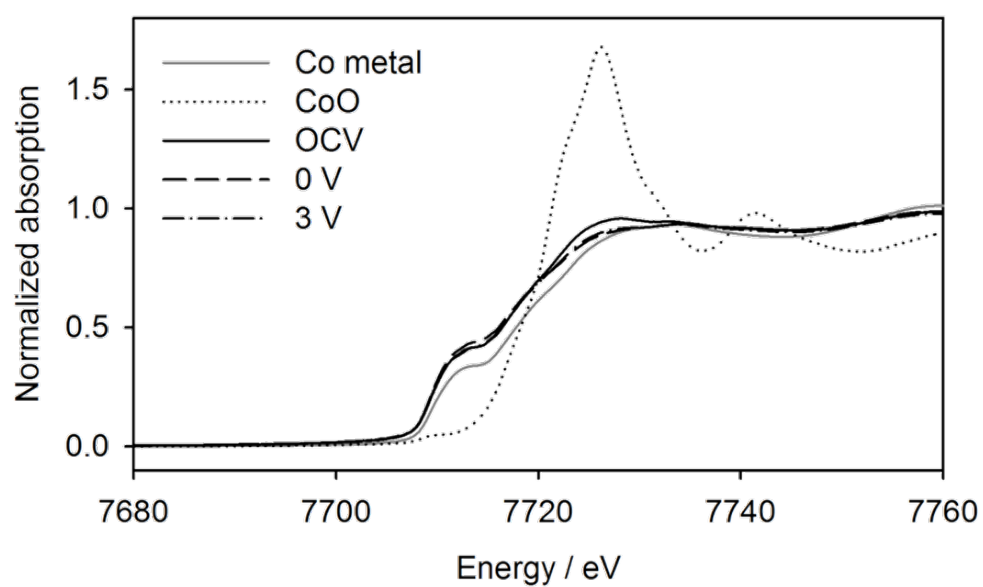


Figure 51. *Ex-situ* Co K-edge XAS spectra of Co-SiO electrode in the first cycle.

두 셀에서 큰 차이가 없다는 결과와 부합한다. 이 결과를 볼 때 코발트는 *conversion* 반응에는 영향을 미치지 않지만, 합금화 반응에는 거의 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다. Co-SiO에서 나타난 *conversion* 반응의 선택적인 촉진과 가역성 향상 거동을 자세히 알기 위해서 충 방전에 따른 실리콘과 산소 원자의 화학적 상태 변화를 분석하였다.

충 방전 과정에 따라 활물질의 상태 변화를 추적하기 위해 XPS 분석을 진행하였다. 이 때 전압 곡선을 통해 얻은 정보를 활용하기 위해 충 다섯 지점에서 전극을 회수하여 분석을 수행하였다. 먼저 충 방전을 거치지 않은 최초(*pristine*)의 전극 상태를 확인하고, 두 셀에서 *conversion* 반응이 진행된 후, Co-SiO는 0.3 V (*vs.* Li/Li⁺), SiO는 0.25 V (*vs.* Li/Li⁺)에서 전극 상태를 측정하였다. 그 후 충전이 조금 더 깊게 진행된 0.15 V (*vs.* Li/Li⁺)와 완전 충전 상태인 0 V (*vs.* Li/Li⁺) 지점, 마지막으로 완전 방전 후 전극 상태를 측정하였다. Figure 52과 Figure 53에 Si 2p와 O 1s의 충 방전에 따른 *ex-situ* XPS 결과를 나타내었다. XPS 측정에 앞서, SEI로부터 발생하는 신호를 제거하여 활물질 만의 정보를 얻기 위해 1 h 동안 Ar⁺ 이온 에칭을 통해 SEI를 제거해 주었다. Figure 52의 Si 2p XPS spectra를 보면, 앞서 전압 곡선을 통해 추측 했던 가설이 잘 맞는다는 것을 알 수 있다. 먼저 Co-SiO 전극의 spectra를 보면, 0.4 V (*vs.* Li/Li⁺) 충전 반응을 거친 후 Si 2p에서 99.6 eV 근방에 새로운 peak이 생성되는 것을 알 수 있다. 이 peak은 elemental Si(Si⁰)에 의한 것으로 충전 과정에서 *conversion* 반응에 의해 SiO가 실리콘과 Li-silicate로 상 분리를 일으켰음을 암시한다. SiO에서는 *conversion* 반응이 일어난 직후인 0.25 V에서 비슷한 변화가 관찰되는 것을 볼 수 있는데 이를 통해 Co-SiO의 전압 곡선에서 새롭게 나타난 0.4 V (*vs.* Li/Li⁺)의 충전 반응은 SiO의 *conversion* 반응이 더 높은 전압에서 진행된 것임을 알 수 있다. 두 전극을 더 깊게 충전하게 되면 비슷한 형태의 peak shift가 나

타난다. 99.6 eV의 실리콘 peak은 점점 낮은 binding energy 쪽으로 움직이는데, 이는 리튬과의 합금화 반응을 통해 Li-Si 합금상이 생성되었기 때문이다 [3]. 동시에 실리콘 peak의 크기가 증가하는 것을 통해 점점 더 많은 elemental Si이 생성되고 있다는 것을 알 수 있다. 이 과정에서 102 eV ~ 103 eV에 존재하던 Li-silicate의 peak이 점차 낮은 binding energy로 움직이는 것을 알 수 있는데, 이것은 Li-silicate내의 실리콘 비율이 줄어들고 리튬의 비율이 점차 증가하고 있다는 것을 의미한다 [4]. 즉, 낮은 전압 영역에서 추가적인 conversion 반응이 일어나면서 실리콘이 생성되고, Li-silicate에 리튬이 저장되고 있다는 것을 알 수 있다. 이처럼 0.25 V (vs. Li/Li⁺) 이하에서 지속적으로 conversion 반응이 일어나는 것은 conversion 반응의 큰 과전압(polarization) 때문인 것으로 추정된다. Conversion 반응의 열역학적인 전위는 합금화 반응의 전위보다 높지만 Si-O 결합이 끊어지는 반응의 높은 activation barrier 때문에 실제 반응 전압이 더 낮게 형성되어, 합금화 반응이 가능한 전압에서 반응이 진행되는 것으로 보인다.

Figure 53의 O 1s spectra의 변화를 보면 충전 과정에서 생성된 Li-silicate 상에 대한 자세한 정보를 얻을 수 있다. SiO₂의 구조에서, 하나의 산소 원자는 두 개의 이웃한 실리콘 원자들과 연결되어 있다. 이 산소 원자는 두 개의 실리콘 원자를 잇는 다리처럼 보이는데, 이 때문에 bridging oxygen(BO)이라고 부른다. 이 구조에 리튬 이온이 삽입되어 Li-silicate가 되면, 리튬 이온이 산소 원자와 결합을 형성하게 되면서 산소와 실리콘 간의 결합이 끊어지게 된다. 그 결과 산소 원자는 더 이상 실리콘 원자 사이를 잇는 다리 역할을 하지 못 하기 때문에, non-bridging oxygen(NBO)라고 부른다. 리튬 이온이 점점 더 많이 삽입되면, 더 많은 실리콘-산소 결합이 끊어지기 때문에, BO/NBO의 비율이 점차 감소한다 [5]. O 1s XPS spectra 에서, NBO는 BO에 비해 낮은 binding energy를 나타낸다고 알려져

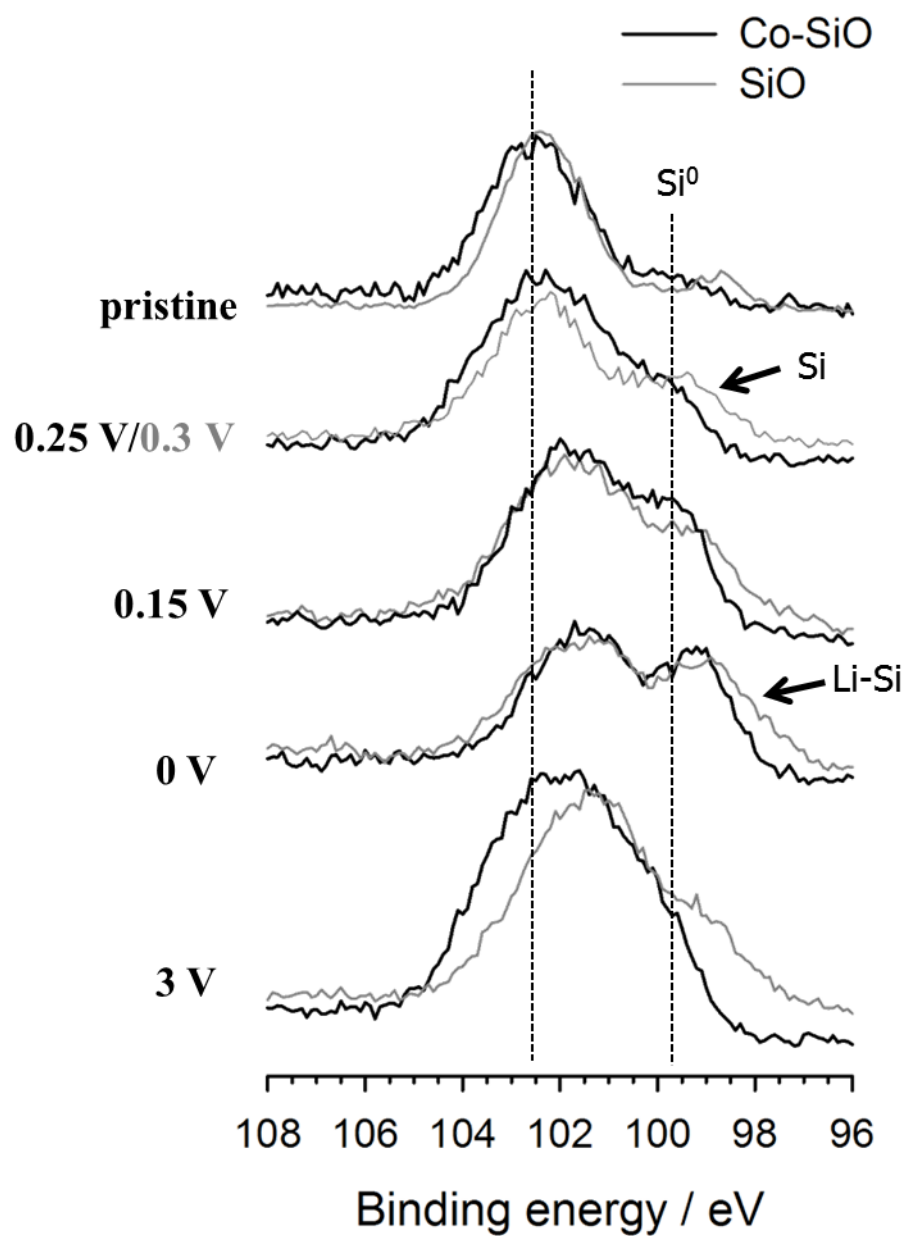


Figure 52. *Ex-situ* Si 2p XPS spectra of SiO and Co-SiO electrode in the first cycle. The second spectra are measured at 0.3 V for Co-SiO and 0.25

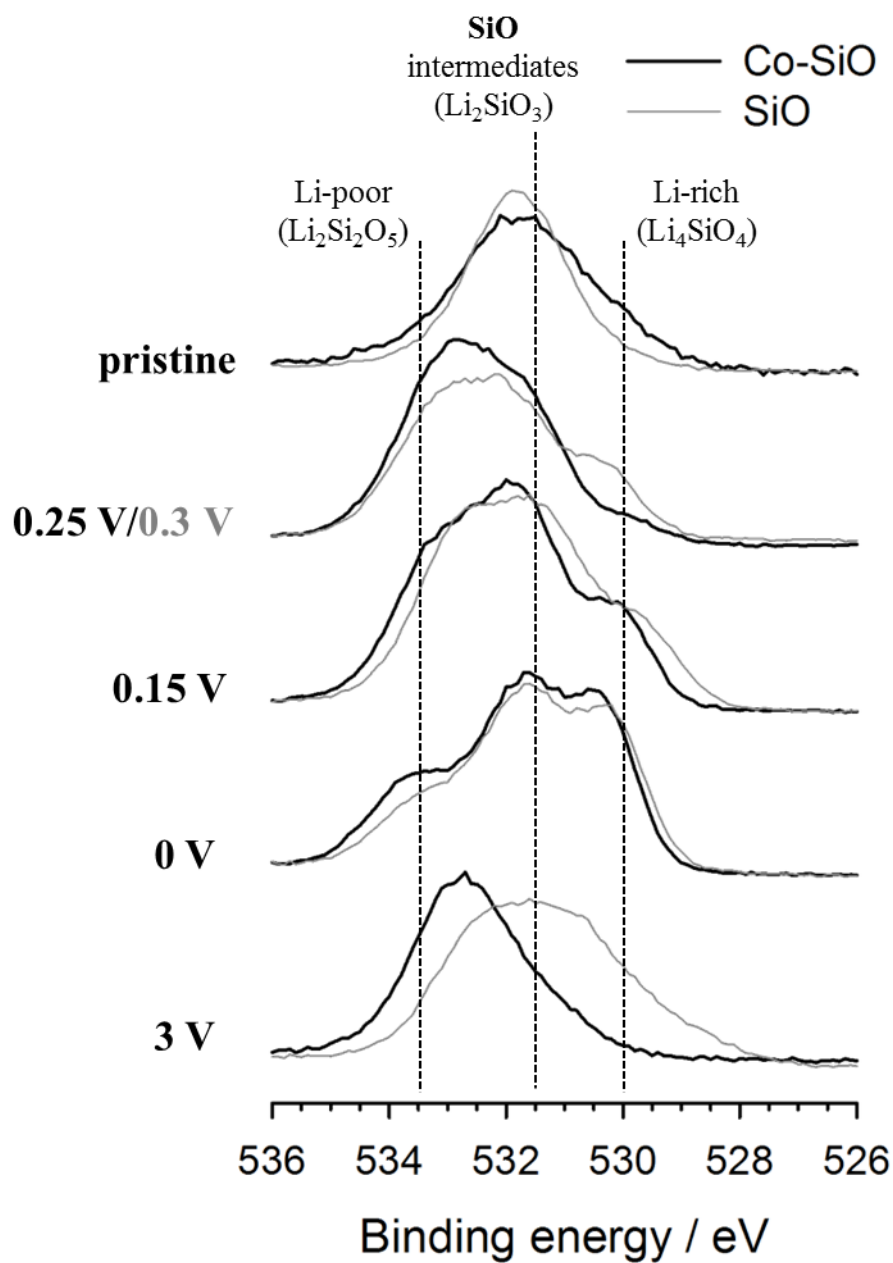
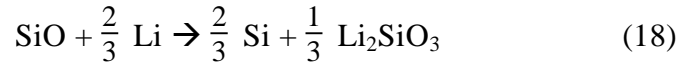
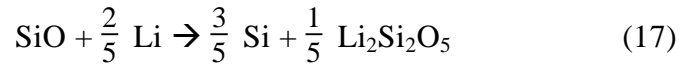


Figure 53. *Ex-situ* O 1s XPS spectra of SiO and Co-SiO electrode in the first cycle. The second spectra are measured at 0.3 V for Co-SiO and 0.25

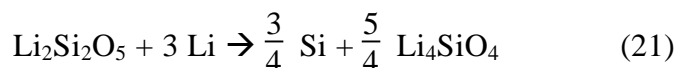
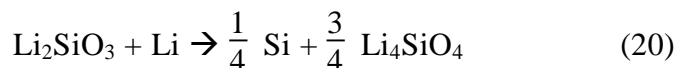
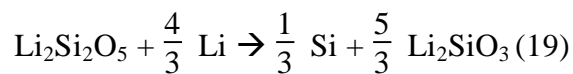
있다 [4].

이를 볼 때 Figure 53의 O 1s spectra에서, 530 eV 근방의 낮은 binding energy를 갖는 peak은 Li_4SiO_4 와 같이 리튬 함량이 높은 Li-silicate(Li-rich Li-silicate)에 해당할 것이며, 533.5 eV의 높은 binding energy를 갖는 peak은 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 같이 리튬 함량이 적은 Li-silicate(Li-poor Li-silicate)에 해당할 것이다. 또한 531.5 eV 근처의 중간 영역의 peak은 중간 정도의 리튬 함량을 가지는 Li_2SiO_3 에 의한 것으로 보인다. 따라서 Li-silicate에 리튬 함량이 점차 많아질수록 O 1s XPS spectra는 낮은 binding energy로 움직일 것이다.

Co-SiO와 SiO가 conversion 반응을 거쳐 각각 0.3 V (vs. Li/Li^+)와 0.25 V (vs. Li/Li^+)일 때 O 1s peak을 보면 531.5 eV ~ 533.5 eV 영역의 높은 binding energy에서 peak이 관찰된다. 따라서 이 구간의 conversion 반응은 SiO가 실리콘과 Li-poor Li-silicate로 상 분리되는 것으로 보인다. 이러한 반응은 식 17, 18과 같은 형태로 표현할 수 있다.



두 셀이 0.25 V (vs. Li/Li^+) 이하의 낮은 전압에서 더 깊이 충전되면, O 1s peak이 더 낮은 binding energy로 점차 이동하게 되는데, 완전 충전이 일어난 0 V (vs. Li/Li^+)의 peak을 보면 530 eV ~ 531.5 eV 영역에서 주로 발견된다. 이는 이전에 생성된 Li-silicate가 추가적으로 conversion 반응을 일으켜 Li_4SiO_4 와 같은 Li-rich Li-silicate가 형성되었음을 의미한다 (식 19 ~ 21).



이 반응의 결과 Li-poor Li-silicate가 사라지므로 높은 binding energy의 peak이 점차 줄어들고 낮은 binding energy의 peak이 성장하게 되는 것이다. 이처럼 0.25 V (vs. Li/Li⁺) 아래에서 0 V (vs. Li/Li⁺)까지 계속 진행되는 conversion 반응은 Si 2p spectra 의 결과와 일치한다.

또한, 충전 과정 도중의 XPS 결과로 미루어 보아 Figure 49의 전압 곡선에서 확인하였던 conversion 반응 전압의 이동은 열역학적인 반응 전위의 변화가 아니었던 것으로 추정된다. Co-SiO의 0.3 V (vs. Li/Li⁺)에서의 실리콘과 산소의 화학적 상태는 SiO의 0.25 V (vs. Li/Li⁺)에서의 상태와 거의 같다. 이는 Co-SiO가 0.4 V (vs. Li/Li⁺)에서 겪는 conversion 반응의 산물이 SiO가 0.25 V (vs. Li/Li⁺)에서 겪는 반응의 산물과 같다는 것을 의미한다. 반응 전 pristine 전극의 실리콘과 산소의 XPS spectra를 보면, Co-SiO와 SiO에서 거의 비슷한 상태인 것을 알 수 있다. Conversion 반응 전 후의 물질에 큰 차이가 없기 때문에 두 전극에서 반응의 열역학적 특성은 거의 변하지 않은 것으로 판단된다. 따라서 Co-SiO에서 나타난 conversion 반응의 전압 상승은 반응 저항 감소에 의한 것으로 보인다.

이어지는 방전 과정에서는 두 셀이 큰 차이를 나타낸다. Si 2p spectra를 보면, Co-SiO에서 방전 후 Li-silicate에 해당하는 102 eV peak이 높은 binding energy로 움직이고, 99 eV 근처의 실리콘(혹은 Li-Si 합금상)peak이

거의 사라져 있는 것을 알 수 있다. 이는 방전 과정에서 Li-rich Li-silicate가 사라지고 실리콘과 Li-poor Li-silicate가 생성되었다는 것을 의미한다. 이런 형태의 반응은 식 19 ~ 21에 나타난 conversion 반응의 역 반응(de-conversion 반응)이라고 할 수 있다. Pristine 상태의 spectra와 비교했을 때, 방전 후 spectra가 더 낮은 binding energy를 가지고 있는 것으로 보아 de-conversion 반응은 완전히 가역적으로 일어나지는 않은 것으로 보인다. O 1s spectra를 통해서도 같은 결과를 확인할 수 있다. 방전 후 Co-SiO의 O 1s peak는 상당 부분 높은 binding energy로 이동하였다. 이는 de-conversion 반응에 의해 Li-rich Li-silicate가 실리콘과 Li-poor Li-silicate로 바뀌었기 때문이다. 0.3 V (vs. Li/Li⁺) 에서의 spectra와 비교했을 때 방전 후 spectra에서 O 1s peak이 전체적으로 더 높은 binding energy에 존재하는 것을 알 수 있는데, 이를 통해 0.4 V (vs. Li/Li⁺) 에서 conversion 반응에 의해 생성된 Li-silicate 내의 리튬 이온과 전자들이 어느 정도 가역적으로 빠져나갔음을 알 수 있다. 이는 Figure 50에서 0.3 V (vs. Li/Li⁺)까지 충전한 Co-SiO가 방전되는 결과와 부합한다.

반면에 SiO 전극에서는 이러한 가역적인 de-conversion 반응이 거의 일어나지 않은 것으로 보인다. 99 eV의 Li-Si 합금상의 peak는 방전 후 그 크기가 조금 줄어들었지만 여전히 존재함을 알 수 있다. 또한 O 1s peak 역시 방전 전후 변화가 매우 미미하다는 것을 볼 때 conversion 반응에 의해 생성된 Li-silicate들이 가역적으로 방전되지 못한다는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 SiO에서는 de-conversion 반응이 거의 진행되지 않았다는 것을 알 수 있다. 하지만 실리콘 peak이 높은 binding energy로 이동했다는 것을 보면 de-alloying 반응은 문제 없이 일어나고 있는 것으로 판단된다. 이러한 비가역성은 SiO에서 뿐만 아니라 14족(group 14)에 속한 GeO₂나 SnO₂ 등의 금속산화물에서도 발견된다. 이러한 금속산화물은 첫 사이클

충전 시 금속-산소간 결합(M-O bond)이 끊어지는 conversion 반응이 진행되고, Ge(or Sn) 금속과 Li_2O 가 만들어진다. 따라서 방전시 de-conversion 반응이 일어나기 위해서는, Li_2O 의 Li-O 결합이 끊어지고, M-O 결합이 재형성 되어야 한다. 하지만 Li-O 결합을 끊는 반응은 높은 activation barrier를 가지기 때문에 동역학적으로 어려운 반응이다 [6-8]. 이렇게 높은 activation barrier는 다양한 금속 산화물 물질의 방전 과정에서 큰 과전압(polarization)을 야기한다 [9-11]. 그 결과 이런 금속 산화물들은 de-conversion 반응이 열역학적으로는 가능하지만 실제 일어나지 않기 때문에 가역성이 떨어지는 특성을 가지고 있다. 마찬가지로 SiO 역시 같은 이유로 인해 de-conversion 반응이 잘 일어나지 않는 것이다.

하지만 코발트가 존재할 때에는 conversion 반응과 de-conversion 반응이 촉진되는 결과가 나타나는데, 이러한 차이의 원인을 파악하기 위해 Co- SiO 와 SiO 셀의 internal resistance를 확인해 보았다. 이를 위해 첫 사이클에서 GITT 실험을 수행하였다. GITT 실험을 하면, 같은 충전 심도에서 전류가 인가될 때의 전압(CCV)와 휴지 시간이 끝난 후의 전압(QOCV)의 차이를 통해 저항에 의해 발생한 전압 강하(iR drop)을 얻을 수 있다. 이 값을 인가한 전류 밀도로 나누어주게 되면 셀의 internal resistance를 계산할 수 있다. Figure 54에 두 셀의 GITT profile과 계산한 internal resistance 값을 나타내었다. 이 그림을 보면 두 셀의 internal resistance의 차이가 나타나기는 하지만, 어떤 반응의 저항이 달라지는지 한 번에 비교하기는 어렵다. 이를 더 쉽게 알 수 있도록 Figure 55에 internal resistance를 셀의 QOCV에 따라 다시 나타냈다. 이 때 전압에 따라 두 셀에서 일어나는 주요 반응이 달라지기 때문에 QOCV를 세 구간으로 나눌 수 있다. 충전 초기 높은 QOCV에서는 conversion 반응이 일어나며, 깊게 충전하여 QOCV가 낮아지면 conversion 반응은 거의 완료가 되고 alloying 반응이 주로 진행된다. 충

전 후 방전 과정에서는 거꾸로, 초반 낮은 QOCV에서 de-alloying 반응이 진행되며, 그 후 높은 QOCV영역에서 de-conversion 반응이 진행된다. Figure 55에서는 점선을 통해 각각의 구간을 표시하였다. 전체 반응 구간에서 SiO에 비해 Co-SiO가 더 낮은 internal resistance를 가지게 되는데, 특이한 점은 QOCV가 높을 때 저항의 차이가 훨씬 크게 나타난다는 것이다. 높은 전압 영역은 conversion 반응과 de-conversion 반응이 일어나는 곳으로, 코발트에 의해 이 반응들이 수월하게 진행되는 것이 셀 내부 저항의 감소로 인한 것임을 알 수 있다. 즉, 코발트가 Si-O 결합이나 Li-O 결합을 끊는 activation barrier를 낮추어 각 반응을 촉진시킨 것이다. 뿐만 아니라 코발트는 전기 전도도가 매우 우수하기 때문에 전극의 전자 전달 저항이 낮아지는 효과도 있었을 것이다. 그 결과 Co-SiO에서 conversion 반응이 더 높은 전압에서 진행되고, 가역성 역시 향상되었던 것으로 보인다. 반면에, alloying/de-alloying 반응이 진행되는 낮은 전압 영역에서는 저항 감소가 상대적으로 작은 것을 볼 때, 코발트가 이 반응에는 큰 영향을 미치지 못 하는 것을 알 수 있다. 실제로 Figure 49와 Figure 50에 나타난 전압 곡선에서도 alloying/de-alloying 반응에 해당하는 부분은 두 셀에서 거의 차이가 나타나지 않았다는 것은 이 결과를 뒷받침한다.

이와 비슷한 현상은 다른 금속 산화물에서도 발견된다 [6, 12, 13]. 금속 산화물의 경우에서도 다양한 종류의 전이 금속이 활물질 주변에 분포되어 있을 경우 conversion 반응의 가역성이 향상되는 현상이 관찰되었다. 이러한 현상들은 전이 금속이 금속 산화물의 conversion 반응과 de-conversion 반응을 촉진시킬 수 있는 능력이 있음을 보여준다. 본 연구에서도 이런 현상이 적용되는지 확인하기 위해 니켈(Ni)과 티타늄(Ti)를 이용해 코발트와 동일한 방법으로 SiO와 섞어준 후 충 방전 실험을 수행하였다. 각 샘플의 첫 사이클 충 방전 용량과 쿨롱 효율을 Table 4에 나타낸 결과, 전이

금속의 종류에 따라 조금 다르지만 모두 SiO에 비해 15 ~ 20 % 가량의 효율 향상을 보여주었다. 이 결과는 다양한 전이 금속들이 다른 금속 산화물의 경우와 같이 SiO의 conversion 반응을 촉진시키고 가역성을 높여줄 수 있다는 것을 보여준다.

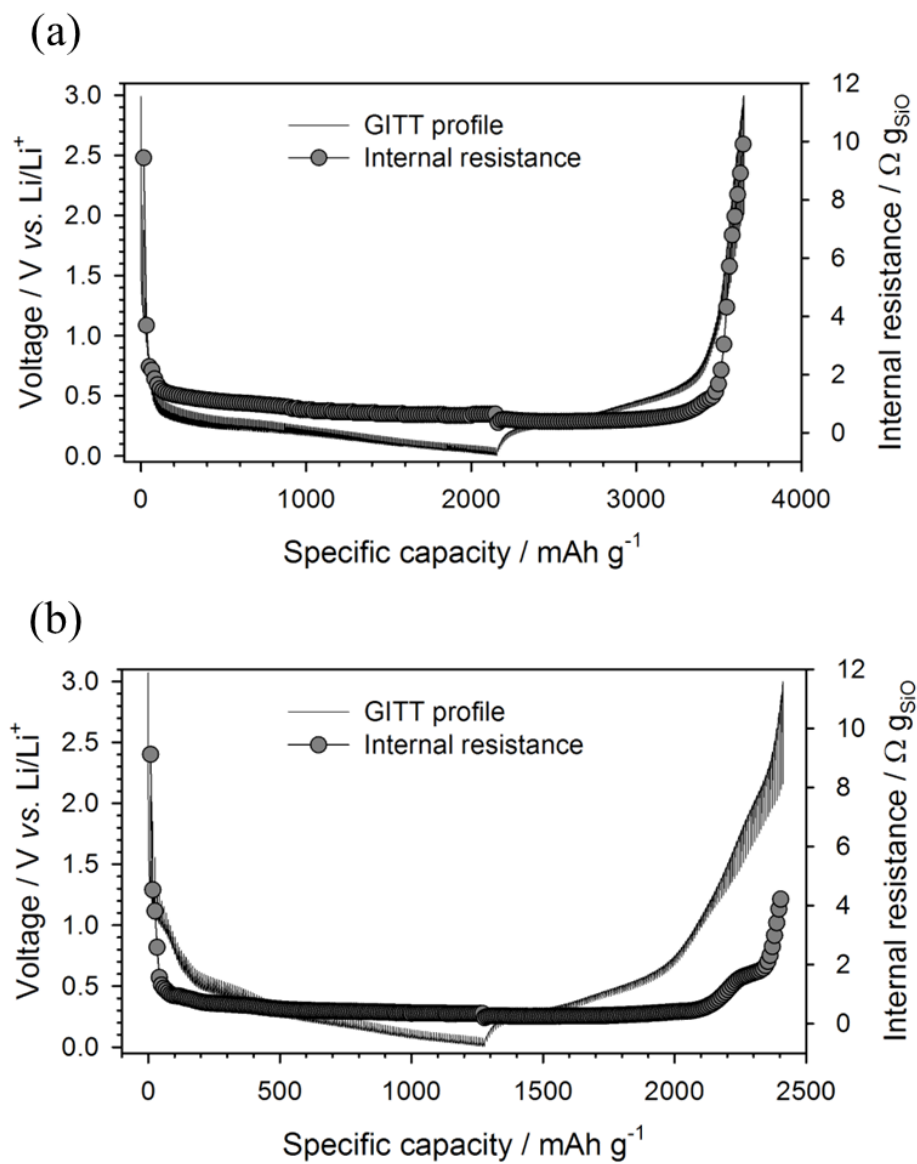


Figure 54. GITT profiles and internal resistances of (a) SiO and (b) Co-SiO cell in the first cycle.

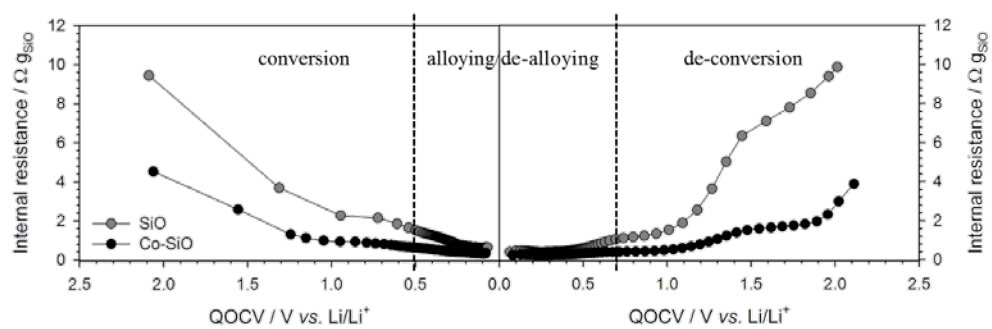


Figure 55. Internal resistances of SiO and Co-SiO cells at different QOCVs in the first cycle.

Table 4. Lithiation/de-lithiation capacities and the Coulombic efficiencies of various metal-SiO in the first cycle.

electrode	lithiation capacity (mA h g ⁻¹)	de-lithiation capacity (mA h g ⁻¹)	Coulombic efficiency (%)
SiO	2234	1468	65.7
Co-SiO	1232	1040	84.4
Ni-SiO	1261	1076	85.3
Ti-SiO	1170	928	79.3

6.4. 결론

SiO 전극에서 발생하는 첫 사이클의 비가역 용량을 줄이기 위한 연구를 진행하였다. 코발트와 SiO를 볼밀을 통해 섞어준 결과, 첫 사이클 쿨롱 효율이 향상되었다. 코발트는 충 방전 과정에서 반응에 직접 참여하지는 않지만, SiO의 conversion 반응과 그 역 반응인 de-conversion 반응의 저항을 줄여주는 역할을 한다. 그 결과 conversion 반응이 더 높은 전압에서 가능해지고, de-conversion 반응이 활성화되어, SiO 전극의 첫 사이클 쿨롱 효율이 향상되었다. 이러한 conversion 반응의 가역성 향상은 코발트를 다른 전이금속으로 대체할 경우에도 동일하게 관찰되었다.

6.5. 참고문헌

- [1] T. Kim, S. Park, S.M. Oh, Journal of The Electrochemical Society, 154 (2007) A1112-A1117.
- [2] J.-H. Kim, C.-M. Park, H. Kim, Y.-J. Kim, H.-J. Sohn, Journal of Electroanalytical Chemistry, 661 (2011) 245-249.
- [3] B. Philippe, R. Dedryvère, J. Allouche, F. Lindgren, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström, Chemistry of Materials, 24 (2012) 1107-1115.
- [4] H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, G.S. Henderson, R. Ho, K.N. Dalby, Y. Huang, Z. Yan, Journal of Non-Crystalline Solids, 357 (2011) 170-180.
- [5] C. Ban, B.B. Kappes, Q. Xu, C. Engrakul, C.V. Ciobanu, A.C. Dillon, Y. Zhao, Applied Physics Letters, 100 (2012) 243905.
- [6] C.H. Kim, Y.S. Jung, K.T. Lee, J.H. Ku, S.M. Oh, Electrochimica Acta, 54 (2009) 4371-4377.
- [7] L. Mei, C. Li, B. Qu, M. Zhang, C. Xu, D. Lei, Y. Chen, Z. Xu, L. Chen, Q. Li, T. Wang, Nanoscale, 4 (2012) 5731-5737.
- [8] H. Kim, G.O. Park, Y. Kim, S. Muhammad, J. Yoo, M. Balasubramanian, Y.-H. Cho, M.-G. Kim, B. Lee, K. Kang, H. Kim, J.M. Kim, W.-S. Yoon, Chemistry of Materials, 26 (2014) 6361-6370.
- [9] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, J.-M. Tarascon, Journal of The Electrochemical Society, 149 (2002) A1212-A1217.
- [10] P.L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.M. Tarascon, Nat Mater, 5 (2006) 567-573.
- [11] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, Angewandte Chemie International Edition, 47 (2008) 2930-2946.

- [12] C.Q. Zhang, J.P. Tu, Y.F. Yuan, X.H. Huang, X.T. Chen, F. Mao, Journal of The Electrochemical Society, 154 (2007) A65-A69.
- [13] J. Kim, M.K. Chung, B.H. Ka, J.H. Ku, S. Park, J. Ryu, S.M. Oh, Journal of The Electrochemical Society, 157 (2010) A412-A417.

Abstract

Mechanisms and suppression of irreversible reactions in silicon-based negative electrodes for lithium-ion batteries

Jae Gil Lee

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Silicon-based materials have emerged as alternative negative electrode materials due to their high specific capacity. However, silicon undergoes severe volume change during charge/discharge, causing large amount of irreversible capacity. Irreversible reactions on negative electrode consume the Li^+ ions and the equivalent amount electrons, supplied from the positive electrode. It exhausts the Li^+ ions and electrons, resulting in steady decrease of full cell capacity. In silicon-based electrodes, there are two kinds of irreversible reactions; i) electrolyte decomposition, ii) Li trapping. In this study, irreversible reaction mechanisms of silicon-based electrodes are analyzed.

At first, to understand the major causes of irreversible reactions and overcome the limitation of previous studies, a calculation model is established, which enables the separation of two irreversible capacities (electrolyte decomposition and Li trapping) in every cycle quantitatively. In this model, the lithiation/de-lithiation capacity and quasi-open circuit voltage(QOCV) of electrode are calculated with the data obtained from galvanostatic intermittent titration technique(GITT) experiment.

The calculation model is applied with conventional analysis methods to analyze the irreversible reaction mechanisms in various types of silicon electrodes having different characters.

To understand the effect of bulk properties of active materials to the irreversible reaction mechanisms, two silicon electrodes having different particle sizes are tested. In bulk-sized silicon electrode, silicon particles are easily broken by the mechanical stress resulted from volume change during cycling. It causes electrical isolation of active materials and leads to large amount of Li trapping. As a result, the Coulombic efficiency and capacity decrease rapidly. In nano-sized Si electrode, on the other hand, the electrical isolation of active materials is suppressed since particles are less damaged by mechanical stress thanks to their small particle size. Therefore, the Li trapping decreases and cycle performance is improved. Consequently, particle size control or the introduction of buffer materials is required to suppress the severe Li trapping.

The effect of the interface between active material and electrolyte is also studied. Nano-sized silicon is selected as an active material due to its large surface area, and fluoroethylene carbonate(FEC) is used to control the properties of solid electrolyte interphase(SEI). When FEC is not added to electrolyte, the SEI layer generated from electrolyte decomposition reaction is easily damaged by the mechanical stress derived from volume change of active material. Then, silicon surface is exposed and additional electrolyte decomposition reaction occurs on the newly appeared surface. This process is repeated during cycling, which generates thick SEI layer on the silicon surface. The thick SEI layer, intervened between silicon particles, weakens the particle contact and increases electrical resistance, leading to large amount of Li trapping. FEC suppresses the electrolyte decomposition because it produces the SEI

layer robust against mechanical stress. As a result, the Li trapping also decreases in FEC-added cell.

The calculation model established in this study enables detailed analysis for irreversible reaction mechanisms in various types of silicon-based electrodes and provides insights to suppress these irreversible reactions.

Keywords: lithium-ion batteries, silicon, mechanical stress, irreversible reaction, failure mechanism

Student Number: 2011-21065